

GENERAL LIBRARY
SEP 13 1922
UNIV OF TORONTO

ANNALEN DER PHYSIK

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF,
G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE

VIERTE FOLGE
BAND 68 HEFT 3
DER GANZEN REIHE 373. BANDES 3. HEFT

KURATORIUM:
M. PLANCK, G. QUINCKE, W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK



L E I P Z I G

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1922 erscheinen Bd. 67, 68 und 69 à 8 Hefte. Preis von Band 68 für Belgien, Luxemburg und Frankreich Fr. 47.—; Dänemark Kr. 20.—; England £ -19—; Finnland Marka 60.—; Holland fl. 11.—; Japan £ -19—; Italien Lire 60.—; Norwegen Kr. 24.—; Schweden Kr. 20.—; Schweiz Fr. 20.—; Spanien Pes. 24.—; U.S.A. \$ 4.—.

Ausgegeben am 3. August 1922.

Inhalt.

	Seite
1. W. Pauli jr. Über das Modell des Wasserstoffmoleküls .	177
2. Franz Simon. Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen	241

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Leopoldstraße 91.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 68.

1. *Über das Modell des Wasserstoffmoleküls*¹⁾; von W. Pauli jr.

Der einzige Fall, in dem auf Grund der Regeln der Quantentheorie die genaue Berechnung des Atommodells bisher möglich war, ist das Wasserstoffatom und das ihm ähnliche Ion des Heliums. Es liegt dies daran, daß mechanische Systeme mit mehreren Elektronen nicht zu den bedingt periodischen Systemen gehören und nur für die letzteren die Quantenvorschriften bekannt sind. Zur Quantelung des mechanischen Systems, welches aus einem Elektron und zwei Kernen besteht, erweisen sich diese Vorschriften jedoch als ausreichend, da die Kerne in erster Näherung als in Gleichgewichtslagen ruhend angenommen werden können (§ 4). Dieses mechanische System entspricht dem in Kanalstrahlen vielfach beobachteten Molekülion H_2^+ , so daß also eine genaue Berechnung des Modells dieses Moleküls durchführbar ist.

Es ergibt sich, daß es — abgesehen von denjenigen Bahnen, wo das Elektron einem der beiden oder beiden Kernen im Lauf seiner Bewegung beliebig nahe kommt — drei verschiedene Klassen von im Endlichen bleibenden mechanischen Bahnen des Elektrons gibt, die nicht stetig miteinander zusammenhängen (§ 7). Sie sind charakterisiert durch die Lagen der Bahn zur Mittelebene, das ist zur Normalebene auf die Verbindungslinie der Kerne, welche diese halbiert. Die Bahnen der einen Klasse verlaufen in der Mittelebene, die der zweiten Klasse symmetrisch zur Mittelebene, die der dritten Klasse gänzlich auf einer Seite der Mittelebene.

Nur von den stabilen unter diesen Bahnen darf jedoch erwartet werden, daß sie in Wirklichkeit vorkommen können. Zur Aufstellung eines allgemeinen Stabilitätskriteriums (§ 2) ist es nötig, die Gültigkeitsgrenzen der gewöhnlichen Mechanik

1) Die vorliegende Arbeit bildet eine verbesserte und erweiterte Fassung der Münchener Dissertation des Verfassers.

bei der Einwirkung äußerer Kräfte auf das mechanische System genauer zu diskutieren. Diese Diskussion erstrecken wir auch auf die Grenzen der Anwendungsmöglichkeit der gewöhnlichen Mechanik bei unelastischen Zusammenstößen von Elektronen mit Atomen oder Molekülen und sie führt hier zur Aufstellung eines *mechanischen Korrespondenzprinzips* (§ 3), welches hoffen läßt, auch über die sogenannte Anregungsfunktion der Spektrallinien Aufschlüsse zu erhalten.

Die verschiedenen mechanischen Bahnen werden weiterhin im Hinblick auf das aufgestellte Stabilitätskriterium näher untersucht und es zeigt sich, daß die Bahnen der Mittelebene instabil (§ 7), die der symmetrischen Klasse stabil sind (§ 8), während bei den unsymmetrischen Bahnen die Stabilitätsfrage aus rechnerischen Gründen noch unentschieden bleibt. Von den Bahnen der symmetrischen Klasse darf also jedenfalls erwartet werden, daß sie in Wirklichkeit vorkommen werden. Sie sind charakterisiert durch 3 Quantenzahlen, deren Werte den Anregungszustand des Moleküls bestimmen. Die Bahn mit der kleinsten Energie entspricht einem *Dauerzustande* des H_2^+ , von dem aus keine Übergänge zu anderen Zuständen unter Ausstrahlung möglich sind. Diese Bahn kann auf Grund eines allgemeinen Satzes (§ 4) gefunden werden, der gestattet, die Werte der Quantenzahlen für die Bahn mit der kleinsten Energie einer bestimmten Klasse anzugeben; auch dann, wenn wie im vorliegenden Fall kein einfacher geschlossener Ausdruck für die funktionale Abhängigkeit der Energie von den Quantenzahlen angebbar ist. Die Bahn kleinster Energie der symmetrischen Klasse erfüllt eine bestimmte Zone eines Rotationsellipsoides mit den Kernen als Brennpunkten überall dicht. Die Dimensionen dieser Bahn, die Größe des zugehörigen Kernabstandes und der Wert ihrer Energie werden berechnet (§ 9). Die Möglichkeit eines zweiten Dauerzustandes des H_2^+ , der zur unsymmetrischen Klasse gehört, bleibt offen.

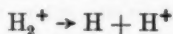
Bevor zur Besprechung der Einzelheiten übergegangen wird, möge noch die allgemeine Tendenz der vorliegenden Arbeit betont werden. Es werden nicht in *willkürlicher* Weise bestimmte Bahntypen, die sich durch einfache geometrische Eigenschaften auszeichnen, herausgegriffen, sondern es wird versucht, sich in die *Gesamtheit* der mechanischen Bahnen einen möglichst genauen Einblick zu verschaffen und die

stabilen Quantenbahnen nach *allgemeinen theoretischen Prinzipien* aus diesen auszusuchen.

I. Allgemeine Betrachtungen.

§ 1. Empirische Grundlagen.

Es ist wohl bekannt, daß das einfach geladene Molekülion H_2^+ des Wasserstoffs, welches aus zwei Kernen und nur einem einzigen Elektron besteht, in Kanalstrahlen vorhanden ist und, wie namentlich aus Versuchen von Dempster¹⁾ hervorgeht, eine beträchtliche Zeit bestehen kann, ohne zu zerfallen. Nach der Theorie war dagegen zunächst zu erwarten, daß H_2^+ instabil ist und spontan in ein neutrales H-Atom und ein positives Atomion H^+ zerfällt. Legt man nämlich das einfachste Modell für H_2^+ zugrunde, in welchem das Elektron in der Mittelebene zwischen den Kernen auf einem einquantigen Kreis umläuft, so ergibt sich die Energie von H_2^+ größer als die des H-Atoms, so daß der Prozeß



unter *Energieabgabe* verlaufen, also nach der üblichen Auffassung spontan eintreten müßte. Im folgenden wird sich eine Möglichkeit ergeben, wie diese Schwierigkeit grundsätzlich behoben werden kann (vgl. § 2 und § 11).

Von großer Bedeutung für die theoretische Behandlung des Problems wäre es, wenn die Energie von H_2^+ , d. h. die negativ genommene Arbeit, die nötig ist, um es in seine isolierten Bestandteile — 2 H^+ -Kerne und ein Elektron — zu zerlegen, experimentellen Daten entnommen werden könnte. Dann wäre nämlich für jedes konstruierte H_2^+ -Modell eine scharfe Probe an Hand der Erfahrung möglich. Zur Bestimmung der Energie von H_2^+ würde es genügen, wenn diejenige Ionisierungsspannung J_{H_2} des Wasserstoffs experimentell ermittelt wäre, bei welcher das Molekülion zuerst entsteht. Denn die gesuchte Energie desselben muß gleich sein dem Überschuß der Energie (vollständigen Zerlegungsarbeit) des neutralen H_2 -Moleküls über diese Ionisierungsspannung. Erstere ist aber bekannt als Summe aus der Dissoziationsarbeit D des Wasserstoffs und der zweifach genommenen Ionisierungs-

1) A. J. Dempster, Phys. Rev. 8. S. 651. 1916.

arbeit J_H des H-Atoms, die dem Bohrschen Modell zu entnehmen ist. Nun haben in der Tat Franck, Knipping und Th. Krüger¹⁾ bei $11,5 \pm 0,7$ Volt eine Ionisierungsspannung des Wasserstoffs gefunden, welche diese Autoren der Entstehung des Moleküliions H_2^+ zuschrieben. Eine Zeitlang schien es also, daß zur empirischen Bestimmung der Energie vom H_2^+ alle nötigen Daten vorhanden sind. In einer neueren Arbeit von Franck²⁾ wird jedoch gezeigt, daß die erwähnte Deutung des beobachteten unelastischen Elektronenstoßes bei 11,5 Volt aus experimentellen Gründen kaum aufrecht erhalten werden kann. Vielmehr deutet ihn Franck jetzt als Anregung eines ultravioletten Bandenspektrums und nicht als eigentliche Ionisation. Auch kann Franck entscheidende experimentelle Gründe dafür beibringen, daß diejenige Ionisierungsspannung des Wasserstoffs, bei der aus dem neutralen Atom ein Atomion und ein freies Elektron entsteht, notwendig kleiner sein muß, als die früher erwähnte, bei welcher durch Elektronenstoß das Moleküliion entsteht. Aus dieser Tatsache könnte man auf Grund einer einfachen energetischen Betrachtung den wichtigen Schluß ziehen, daß die Energie von H_2^+ im Normalzustand größer ist als die des H-Atoms — man könnte es, wenn sich nicht starke Bedenken dagegen erheben ließen, daß der Zustand des Moleküliions, der aus dem H_2 -Molekül durch Elektronenstoß möglicherweise entsteht, wirklich der *unangeregte* Normalzustand dieses Moleküliions ist, d. h. derjenige Quantenzustand, des H_2^+ , welchem die kleinste Energie zukommt. Obgleich also die *Beobachtungen* keinen direkten Schluß auf den *Normalzustand* des H_2^+ zulassen, werden wir doch durch *theoretische* Berechnung dieses Normalzustandes bestätigen können, daß seine Energie in der Tat erheblich größer ist als die des H-Atoms. A fortiori muß dies dann auch von den angeregten Zuständen des H_2^+ gelten, so daß hiermit zugleich eine theoretische Begründung dafür gegeben ist, daß die Ionisierungsspannung des H_2 , die zur Bildung des H_2^+ führt, in der Tat höher liegen muß als die, welche zu $H + H^+$ führt (vgl. § 11).

1) J. Franck, P. Knipping und Th. Krüger, Verh. d. D. phys. Ges. 21, S. 728. 1919; Th. Krüger, Ann. d. Phys. 64, S. 288. 1921.

2) J. Franck, Phys. Zeitschr. 22, S. 388, 409, 441, 466. 1921; vgl. insbesondere S. 467—469.

Die erwähnten Bedenken gründen sich auf folgende, empirisch mit Sicherheit festgestellte Tatsache, die uns für die Theorie von prinzipieller Bedeutung zu sein scheint und deren Wichtigkeit auch Franck¹⁾ hervorhebt. Um das H_2 -Molekül in zwei neutrale (unangeregte) H-Atome zu dissoziieren, wäre eine Energie erforderlich, die einer Spannung von 3–4 Volt entspricht. Läßt man aber Elektronen dieser Energie auf Wasserstoffmoleküle auffallen, so tritt eine Dissoziation *nicht* ein; diese erfolgt erst, wenn die Energie der stoßenden Elektronen ausreicht, um das Molekül in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom zu zerspalten. Analoges scheint auch bei anderen zweiatomigen Gasen der Fall zu sein. *Es zeigt sich also, daß die Elektronenstöße nicht immer unelastisch verlaufen, wo es auf Grund einer rein energetischen Betrachtung zu erwarten wäre.* Man kann deshalb von vornherein auch gar nicht wissen, ob derjenige unelastische Elektronenstoß, der das H_2 -Molekül unter Abspaltung eines Elektrons in das *unangeregte* Molekülion H_2^+ überführt, in Wirklichkeit vorkommt.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß es nicht möglich ist, aus den bisherigen Anregungsversuchen einen Anhaltspunkt für die Energie von H_2^+ in seinem Normalzustand zu gewinnen. Auch wird durch künftige Messungen der Ionisierungsspannung des H_2 , welche zu H_2^+ führt, nur dann eine Prüfung des in dieser Arbeit berechneten Energiewertes des Normalzustandes von H_2^+ möglich sein, wenn durch besondere Versuche festgestellt ist, daß bei der betreffenden Spannung wirklich das *unangeregte* H_2^+ entsteht.

Bevor wir zur Frage nach dem Grund des Ausbleibens von gewissen unelastischen Elektronenstößen, die auf Grund einer rein energetischen Betrachtung zu erwarten wären, theoretisch Stellung nehmen, mögen noch die Stabilitätsbedingungen für Atom- und Molekularmodelle besprochen werden, um dann alle Fragen, die sich auf unelastische Elektronenstöße beziehen, gemeinsam diskutieren zu können.

§ 2. Die Bedingung der dynamischen Stabilität für Atom- und Molekülmodelle.

Es ist klar, daß bei den wirklichen Atomen und Molekülen vorübergehende Störungen durch kleine äußere Kräfte.

1) J. Franck, Phys. Zeitschr., a. a. O.

die ja stets vorkommen, auf die Bahnen der Elektronen keinen dauernden Einfluß haben können, oder mit anderen Worten, daß nach Aufhören der äußeren Einwirkung sich die ursprüngliche Konfiguration im Atom oder Molekül wieder herstellt. Inwieweit darf aber bei der Einwirkung des störenden äußeren Kraftfeldes die gewöhnliche Mechanik als gültig angenommen werden? Die Adiabatenhypothese lehrt, daß dies immer dann der Fall ist, solange die zeitliche Veränderung der äußeren Kraftfelder unendlich langsam vor sich geht. Nimmt man dies aber an, so scheint uns nur dann eine Garantie dafür vorhanden zu sein, daß kleine vorübergehende störende Kräfte keine dauernde Veränderung des Atom- oder Molekülsystems zur Folge haben, wenn die folgende Stabilitätsbedingung erfüllt ist:

Diejenigen mechanischen Bahnen, die aus der ursprünglichen Bahn durch unendlich kleine Änderung der Anfangsbedingungen hervorgehen, müssen dieser in ihrem ganzen geometrischen Verlauf unendlich benachbart bleiben.

Unter Anfangsbedingungen sind hierbei Anfangslagen und Anfangsgeschwindigkeiten aller vorhandenen Elektronen und Kerne verstanden und die Bedingung muß für die Bahnen aller dieser Elektronen und Kerne gleichzeitig gelten. (Bei den Bahnen des Wasserstoffatoms ist sie übrigens stets erfüllt.) Die (unendlich kleine) Variation der Anfangsbedingungen kann dabei ganz beliebig sein.

Dies steht im Gegensatz zu einer Auffassung, die früher von Bohr¹⁾ vertreten wurde. Danach brauchte die erwähnte Stabilitätsbedingung nicht für alle Variationen der Anfangsbedingungen erfüllt zu sein, sondern nur für solche, die gewissen Nebenbedingungen genügen. Diese Nebenbedingungen sollten von der gewöhnlichen Mechanik abweichend auch bei Vorhandensein von äußeren störenden Kraftfeldern stets erfüllt bleiben.

1) N. Bohr, Gesamm. Abhandlg. üb. Atombau, Abh. I, S. 23; Abh. II, S. 27; Abh. III, S. 53. — Dagegen scheint die hier vertretene Auffassung mit Bohrs jetzigem Standpunkt im wesentlichen übereinzustimmen; vgl. Bohrs Natureschrift, insbesondere die dort angeführten Gründe für die Unmöglichkeit der Elektronenbahnen mit zyklischer oder Polyedersymmetrie. Vgl. auch J. M. Burgers, Het atoommodel van Rutherford-Bohr, Haarlem 1918, S. 138–146.

Wir wollen dies sogleich an denjenigen Beispielen verdeutlichen, um derentwillen diese außermechanischen Nebenbedingungen aufgestellt wurden, nämlich an den bekannten Kreisringmodellen: dem früheren (jetzt aufgegebenen) Bohr'schen He-Modell und dem Bohr-Debyeschen Modell für das H_2 -Molekül. Es wurden hier nur solche Variationen der Lagen und Geschwindigkeiten der Elektronen in der Ebene des Ringes zugelassen, bei denen das Impulsmoment jedes Elektrons seinen ursprünglichen Wert $h/2\pi$ beibehält. Nunmehr ist aber schon vom Wasserstoffatom her bekannt, daß bei Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes nur die zu diesem Feld parallele Komponente des Impulsmomentes unverändert bleibt. Beim unendlich langsamen, adiabatischen Einschalten eines elektrischen Feldes, dessen Richtung zur Ringebene parallel ist, wird also das auf dieser Ebene senkrecht stehende Impulsmoment der Elektronen nicht konstant bleiben. Es zeigt sich dann auch bekanntlich in der Tat, daß bei diesem Vorgang, wenn man ihn nach den Regeln der gewöhnlichen Mechanik verfolgt, eine völlige Umänderung der Kreisbahnen des Ringmodells erfolgt und letztere sich beim Ausschalten des Feldes nicht wieder herstellen. Man möge aus diesem Beispiel auch ersehen, daß die Aufstellung von außermechanischen Nebenbedingungen bei der Untersuchung der Stabilität von Atom- und Molekülsystemen mit der Gültigkeit der gewöhnlichen Mechanik bei unendlich langsam veränderlichen äußeren Kraftfeldern, welche die Adiabatenhypothese fordert, im Widerspruch steht. Es scheint deshalb kein anderer Ausweg zu bleiben, als die Gültigkeit der in Rede stehenden Stabilitätsbedingung bei *allen* möglichen Variationen der Anfangsbedingungen für die zulässigen Quantenzustände uneingeschränkt zu fordern. Solche Quantenzustände, welche diese Bedingung erfüllen, wollen wir *dynamisch-stabil*¹⁾ nennen.

Wenn es uns nun gelingt, die Möglichkeit von dynamisch stabilen Zuständen des Moleküls H_2^+ zu zeigen, so ist damit auch dargetan, daß von einem solchen Zustand aus nicht spontan und auch nicht durch beliebig schwache äußere Kraftfelder ein Zerfall des H_2^+ in $H + H^+$ möglich ist, wie er im § 1

1) Über den Unterschied von „dynamisch-stabil“ und „energetisch-stabil“ vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 2. Aufl., S. 517.

erwähnt wurde; und dies gilt auch dann, wenn der Endzustand des Prozesses von kleinerer Energie ist, der Prozeß also unter Energieabgabe verlaufen würde. Über die Möglichkeit dieses Prozesses bei Elektronenstoß oder bei gleichzeitiger Ausstrahlung vgl. § 11.

Es möge in diesem Zusammenhang auch auf die eigentümliche Schwierigkeit hingewiesen werden, die sich bei den Stabilitätsuntersuchungen in der Kristallgittertheorie ergaben.¹⁾ Bei der Berechnung der elastischen Konstanten wurde in dieser Theorie nämlich stets mit starren Atomen gerechnet und es ergab sich infolgedessen nach einem bekannten Satz der Elektrostatik die Unmöglichkeit eines stabilen Gleichgewichts. Wir möchten erwarten, daß diese Schwierigkeit verschwindet, wenn die Bewegung der Elektronen im Atom und die gleichzeitige Deformation der Elektronenbahnen bei den Verrückungen der Atomschwerpunkte berücksichtigt wird, ohne daß es dabei nötig ist, den Boden der gewöhnlichen Mechanik zu verlassen.

Während im vorausgehenden nur von unendlich langsam veränderlichen Kraftfeldern die Rede war, sollen weiterhin die Gültigkeitsgrenzen der gewöhnlichen Mechanik bei den rasch veränderlichen Kräften besprochen werden, wie sie bei Zusammenstößen von Atomen oder Molekülen mit freien Elektronen auftreten. Die folgenden Betrachtungen haben zwar mit dem Modell für H_2^+ nur einen loseren Zusammenhang, doch mögen sie an dieser Stelle Platz finden, da sie einen Weg zum theoretischen Verständnis der im § 1 erwähnten Tatsachen, betreffend das Ausbleiben von gewissen Arten von unelastischen Stößen, zu eröffnen scheinen.

§ 3. Über eine Ausdehnung des Bohrschen Korrespondenzprinzips auf strahlungslose, unelastische Stöße.

Wie aus den Darlegungen des § 1 hervorgeht, gibt es Fälle, in denen die rein energetische Betrachtung zur theoretischen Diskussion der Stoßvorgänge nicht ausreicht und eine einfache Überlegung lehrt, daß auch die Heranziehung von Schwerpunkts- und Flächensatz hierzu noch nicht genügt. Da andererseits, wie Bohr mehrfach betont hat²⁾, die ge-

1) Vgl. z. B. M. Born u. E. Bormann, Ann. d. Phys. **62**, S. 233. 1920.

2) Vgl. z. B. N. Bohr, Zeitschr. f. Phys. **2**, S. 440. 1920 und das Geleitwort zur deutschen Ausgabe der Abhandlungen über Atombau, S. VII.

wöhnliche Mechanik während eines Zusammenstoßes eines Atoms oder Moleküls mit einem Elektron nicht gültig sein kann, scheint zunächst überhaupt kein Mittel vorhanden zu sein, theoretisch über den Stoßvorgang irgend etwas Näheres aussagen zu können. Demgegenüber soll im folgenden gezeigt werden, wie trotz der Unmöglichkeit, mit Hilfe der gewöhnlichen Mechanik den einzelnen Stoßvorgang zu beschreiben, die Ergebnisse derselben doch für die Theorie nutzbar gemacht werden können.

Die Ungültigkeit der gewöhnlichen Mechanik während des Stoßvorganges wird durch folgende Überlegung unmittelbar vor Augen geführt. Stößt ein Elektron auf ein Atom, das sich in einem bestimmten Quantenzustand mit der Energie E_n befindet, so könnte nach der gewöhnlichen Mechanik das Elektron je nach den Anfangsbedingungen des Stoßes einen beliebigen Teil ΔE seiner Energie an das Atom abgeben, bzw. einen beliebigen Energiebetrag ΔE aus demselben aufnehmen, so daß sich das Atom nach dem Zusammenstoß nicht mehr in einem stationären Quantenzustand befinden würde. In Wirklichkeit muß dies jedoch stets der Fall sein und dementsprechend kann die Änderung ΔE der Energie des Elektrons infolge des Stoßes (wenn wir vom Fall der Ionisation des Atoms zunächst absehen) nur solche diskrete Werte haben, die einem Übergang des Atoms in einen anderen stationären Quantenzustand entsprechen:

$$(1) \quad \Delta E = E_n - E_m.$$

Dieses Bild ändert sich jedoch wesentlich, wenn wir zum Grenzfall großer Quantenzahlen übergehen. (Man denke sich diesen z. B. realisiert durch ein Wasserstoffatom, dessen Elektron in einer sehr weit außen befindlichen Quantenbahn umläuft.) Da die Quantenzustände des Atoms bei wachsenden Quantenzahlen schließlich beliebig dicht nebeneinander liegen, bilden die quantentheoretisch möglichen Werte von ΔE nach (1) im Limes eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit. Nach dem allgemeinen Charakter der Quantentheorie kann deshalb kein Zweifel bestehen, daß in diesem Grenzfall die gewöhnliche Mechanik wieder in ihr Recht tritt. Die Koinzidenz des quantenmäßigen und des klassischen Vorstellungskreises braucht bei großen Quantenzahlen für die strahlungslos verlaufenden

unelastischen Elektronenstöße, die wir hier betrachten, ebenso wenig eine vollkommene zu sein, wie für die vom System emittierte Strahlung. In letzterem Fall werden nämlich bekanntlich die Spektrallinien, welche nach Bohrs Korrespondenzprinzip den verschiedenen Partialschwingungen in der Fourierzerlegung der Bewegung entsprechen, nach der klassischen Auffassung *gleichzeitig* beim gleichen Elementarvorgang, in Wirklichkeit aber *unabhängig voneinander* emittiert. Ein analoger Unterschied zwischen der quantentheoretischen und der klassischen Auffassung könnte eventuell auch bei den strahlungslosen unelastischen Zusammenstößen selbst bei großen Quantenzahlen bestehen bleiben. Die gewöhnliche Mechanik liefert nämlich den Verlauf des Stoßes zwangsläufig als Funktion seiner Anfangsbedingungen und es erscheint fraglich, ob dieser zwangsläufige Zusammenhang der Wirklichkeit entspricht. Die Gültigkeit der gewöhnlichen Mechanik bei unelastischen Zusammenstößen im Fall der großen Quantenzahlen ist vielmehr so zu verstehen:

Die gewöhnliche Mechanik gestattet in diesem Fall denjenigen Bruchteil einer gegebenen Zahl von Zusammenstößen zu berechnen, bei dem eine Energieabgabe bzw. -aufnahme des stoßenden Elektrons erfolgt, die zwischen W und $W + dW$ liegt. Die Anfangsenergie des Elektrons ist dabei als fest gegeben zu denken, während über die sonstigen Anfangsbedingungen (Richtung der Anfangsgeschwindigkeit, Abstand der Bahnasymptote vom Atomschwerpunkt, Phasen der Bewegung der Elektronen des gestoßenen Atoms) zu mitteln ist.

Diejenigen Bestimmungstücke, über die hiernach zu mitteln ist, sind nämlich unkontrollierbar, während die Anfangsgeschwindigkeit des stoßenden Elektrons willkürlich variierbar ist. Man kann also den Sinn unseres eben formulierten Postulats auch so fassen, daß die gewöhnliche Mechanik bei unelastischen Zusammenstößen im Fall großer Quantenzahlen für alle wirklich beobachtbaren Mittelwerte zu richtigen Resultaten führen soll.

Wenn man von der Übereinstimmung der gewöhnlichen Mechanik mit der Wirklichkeit bei großen Quantenzahlen, ganz analog wie es Bohr für die Ausstrahlung tut, auf den Fall kleiner Quantenzahlen extrapoliert, kommt man dazu, für unelastische Zusammenstöße von freien Elektronen mit

Atomen oder Molekülen und von Atomen oder Molekülen untereinander statt der Koinzidenz in analogem Sinne eine *Korrespondenz* zwischen den Ergebnissen der gewöhnlichen Mechanik und der Wirklichkeit zu verlangen: *Die gewöhnliche Mechanik muß ein (wenigstens ungefähres) Maß geben für die relative Häufigkeit der verschiedenen quantenenergetisch möglichen unelastischen Stöße (bei gegebener Anfangsenergie des stoßenden Elektrons).* Der Inhalt dieser Aussage möge *mechanisches Korrespondenzprinzip* genannt werden. Die gewöhnliche Mechanik liefert den Verlauf des Stoßes zwangsläufig als Funktion seiner Anfangsbedingungen. Nach der Quantentheorie ist dagegen die Frage nach der relativen Häufigkeit der verschiedenen Arten von unelastischen Stößen, die im gegebenen Falle energetisch möglich sind, eine *statistische*. Ungeachtet dieses Unterschiedes der Auffassung müssen wir also verlangen, daß die gemäß den beiden Betrachtungsweisen zu erwartenden Resultate im Mittel übereinstimmen, genau für große Quantenzahlen und annähernd auch für kleine Quantenzahlen.

Wie weit diese Annäherung reicht, kann nur die weitere Verfolgung der Theorie und die Erfahrung lehren. Ersterer stehen zurzeit noch die großen rechnerischen Schwierigkeiten im Wege, die bei der Verfolgung des unelastischen Stoßvorganges auf Grund der gewöhnlichen Mechanik auftreten. Infolgedessen ist es uns bisher nicht möglich gewesen, aus dem mechanischen Korrespondenzprinzip ins einzelne gehende quantitative Folgerungen zu ziehen. Wir hoffen jedoch, auf die Frage der Ausbeute an unelastischen Zusammenstößen als Funktion der Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons und auf die Frage der sogenannten Anregungsfunktion der Spektrallinien im Zusammenhang mit dem mechanischen Korrespondenzprinzip noch bei anderer Gelegenheit zurückzukommen.

Es gibt jedoch ein einfaches Ergebnis allgemeiner Art, welches aus diesem Prinzip sofort gewonnen werden kann. Nach der gewöhnlichen Mechanik gibt es zu jedem Stoß einen *inversen*, der aus ersterem durch Umkehr der Zeit hervorgeht. Man muß deshalb verlangen, daß tatsächlich zu jedem quantentheoretisch möglichen Stoß auch der inverse vorkommen kann (*Prinzip der Umkehrbarkeit*). Es ist dies zugleich die notwendige und hinreichende Bedingung für die Möglichkeit eines

thermischen Gleichgewichts zwischen freien Elektronen und Atomen oder Molekülen in verschiedenen Anregungszuständen. Die Forderung der Existenz eines thermischen Gleichgewichts ist also mit den Folgerungen aus dem mechanischen Korrespondenzprinzip im Einklang.

So wird man unmittelbar zu den von Klein und Rosseland¹⁾ auf Grund von Betrachtungen über das Wärmegleichgewicht zwischen Atomen und freien Elektronen geforderten „Stößen zweiter Art“ geführt. Diese bestehen darin, daß ein Elektron, welches auf ein angeregtes Atom trifft, einen Geschwindigkeitszuwachs erfahren kann, während gleichzeitig das Atom ohne Ausstrahlung in einen Quantenzustand kleinerer Energie übergeht. Ebenso muß z. B. auch der zur gewöhnlichen Ionisation inverse Vorgang möglich sein: Bei gleichzeitigem Auftreffen von zwei Elektronen auf ein positives Atomion muß es vorkommen können, daß eines von diesen ohne Auftreten von Strahlung abgefangen wird, während das zweite einen entsprechenden Zuwachs an kinetischer Energie erfährt.²⁾ Jenes entspricht beim gewöhnlichen, umgekehrten Vorgang dem durch Ionisation befreiten, dieses dem primären Elektron, welches nach der Ionisation mit verminderter Energie das Atomsystem ebenfalls wieder verläßt.

Das mechanische Korrespondenzprinzip gestattet ferner das im § 1 hervorgehobene Ausbleiben von gewissen Arten

1) O. Klein und S. Rosseland, Zeitschr. f. Phys. 4, S. 46. 1921. Der Zusammenhang der Stöße zweiter Art mit der Umkehrbarkeit der Zeit in der gewöhnlichen Mechanik, ist Klein und Rosseland nicht entgangen. Sie sagen darüber: „Eine Analogie zu dem Auftreten beider Arten von Stößen hätte man in einem gedachten mechanischen Modell der Zusammenstöße; denn auf Grund der prinzipiellen Umkehrbarkeit der durch die Gesetze der gewöhnlichen Mechanik beschriebenen Vorgänge wären bei diesem Modell sowohl solche Stöße möglich, bei denen das stoßende Teilchen Energie verliert, wie solche, bei denen es Energie gewinnt. Es muß aber hervorgehoben werden, daß nach der Quantentheorie das Verhalten von Atomsystemen während der Zusammenstöße nicht im einzelnen mittels der gewöhnlichen Mechanik beschrieben werden kann.“ Der Gedanke an eine Korrespondenz zwischen der gewöhnlichen Mechanik und der Quantentheorie scheint diesen Autoren aber fern gelegen zu sein, weil sie den Fall großer Quantenzahlen nicht ins Auge gefaßt haben.

2) Zur selben Forderung ist auf etwas anderem Wege unabhängig vom Verfasser auch Hr. Prof. Franck gelangt (nach freundlicher, mündlicher Mitteilung).

von unelastischen Elektronenstößen, wie z. B. der Dissoziation von Molekülen in unangeregte Atome, wenigstens im Prinzip zu verstehen, wenn auch der Nachweis im einzelnen wegen unserer Unkenntnis der Molekularmodelle und der analytischen Schwierigkeiten der Verfolgung des unelastischen Stoßes gemäß der gewöhnlichen Mechanik zurzeit noch nicht gelingt. Man kann nämlich annehmen, daß diese Typen von Stößen sich als unmöglich herausstellen werden, wenn man gemäß der klassischen Mechanik rechnet. In diesem Fall würde nun das mechanische Korrespondenzprinzip die Form eines *Auswahlprinzips* annehmen und diese Arten von Stößen auch für die Wirklichkeit verbieten.

Wir wollen nun die Stabilitätsfragen verlassen und als Abschluß der allgemeinen Betrachtungen zur Vorbereitung für die späteren Rechnungen einen allgemeinen Satz beweisen, der sich auf die funktionale Abhängigkeit der Energie von den Quantenzahlen bei beliebigen bedingt periodischen Systemen bezieht.

§ 4. Die Energie als eine ständig anwachsende Funktion der Phasenintegrale.

Bei den meisten Problemen der Atomphysik kommt es letzten Endes darauf an, die Energie als Funktion der Quantenzahlen zu ermitteln, und zwar ist insbesondere diejenige Quantenbahn von Interesse, welcher die kleinste Energie zukommt. Bei den einfachsten Modellen gelingt es ohne weiteres, eine geschlossene Formel für die Energie als Funktion der Quantenzahlen zu finden. Es gibt aber auch bedingt-periodische Systeme, bei denen dies aus rechnerischen Gründen nicht möglich ist; und wie wir sehen werden, gehört auch das H_2^+ zu diesen. Für diese Fälle wird man nach einem allgemeinen Satz suchen, der einen Fingerzeig gibt, bei welchen Werten der Quantenzahlen die Bahn mit der kleinsten Energie zu suchen ist. Ein solcher Satz kann nun in der Tat gefunden werden. Wir wollen nämlich zeigen, daß bei jedem bedingt-periodischen System die Energie eine ständig anwachsende Funktion der zu quantelnden Phasenintegrale J_k ist:

$$(2) \quad \begin{cases} H(J'_1, \dots, J'_f) > H(J_1, \dots, J_f), \\ \text{wenn zugleich} \\ J'_1 > J_1, \dots, J'_f > J_f. \end{cases}$$

Dabei sind die J_k als positiv angenommen, was insbesondere bei zyklischen Koordinaten zu beachten ist.

Zum Beweise genügt es offenbar zu zeigen, daß stets

$$(3) \quad \frac{\partial H}{\partial J_k} > 0$$

ist. Nach den mechanischen Gleichungen ist aber

$$\frac{\partial H}{\partial J_k} = \frac{dw_k}{dt},$$

wenn $w_1 \dots w_f$ die zu den $J_1 \dots J_f$ kanonisch konjugierten Winkelvariablen bedeuten. Daß nun diese letzteren gemäß ihrer Definition bei der Bewegung mit der Zeit zu- und nicht abnehmen, kann leicht eingesehen werden. Die Wirkungsfunktion

$$S = \sum_k \int p_k dq_k = 2 \int E_{\text{kin.}} dt$$

wächst nämlich ständig mit der Zeit bei einer bestimmten mechanischen Bewegung, da der Integrand $E_{\text{kin.}}$ wesentlich positiv ist. Da nun einer Zunahme der Wirkungsfunktion um J_k nach der Definition

$$(4) \quad w_k = \frac{\partial S}{\partial J_k}$$

der Winkelvariablen eine Zunahme von w_k um 1 entspricht, müssen auch die w_k während der Bewegung zunehmen. Hiermit ist das Theorem (2) bewiesen.¹⁾ Man verifiziert es leicht für das H-Atom,

$$H = - \frac{R h^2}{J^2}$$

(Balmerformel) und für den Rotator,

$$H = + \frac{J^2}{8 \pi^2 A}$$

(Deslandressche Formel).

Für die spätere Anwendung müssen wir dessen Gültigkeitsbereich noch erweitern. Wir wollen deshalb jetzt folgende allgemeinere Voraussetzungen über das mechanische System zugrunde legen. Das System sei strenggenommen nicht be-

1) Ein direkter Beweis von (3) durch Ausrechnen von $\partial H / \partial J_k$ auf Grund einer von Stäckel angegebenen Formel findet sich im Anhang der Münchener Dissertation des Verfassers.

dingt periodisch. Bei einer bestimmten Klasse von mechanisch möglichen Bewegungen mögen jedoch gewisse Koordinaten q_i des Systems bloß mit sehr kleiner Amplitude um bestimmte Mittelwerte c_i schwanken, so daß die q_i näherungsweise als konstant betrachtet werden können und auch der Anteil dieser Koordinaten an der kinetischen Energie vernachlässigt werden kann. (In unseren späteren Anwendungen werden die q_i den Ort der Atomkerne im H_2^+ charakterisieren und die Vernachlässigung wird die Mitbewegung dieser Atomkerne betreffen.) Man kann dann für diese Klasse von Bahnen das mechanische System durch ein anderes System ersetzen, das eine geringere Zahl f von Freiheitsgraden hat, als das ursprüngliche, dafür aber eine gewisse Zahl von Parametern c_i enthält. Wir wollen nun annehmen, daß dieses „Ersatzsystem“ bedingt periodisch ist und zwar bei beliebigen, auf den mechanischen Bahnen des Systems konstanten Werten der Parameter c_i .

Die Integration der Bewegungsgleichungen ergibt dann die Energie H als Funktion der zu quantelnden Phasenintegrale und der Parameter:

$$(5) \quad H = H(J_1, \dots, J_f, c).$$

Die Parameter c_i bestimmen sich aus der Bedingung, daß die zugehörige mechanische Bahn des Ersatzsystems wirklich als Grenzfall aus der Bewegung des ursprünglichen Systems hervorgeht. Diese Bedingung besagt einfach, daß die an diesen Parametern angreifenden Kräfte im Zeitmittel verschwinden müssen:

$$(6) \quad \overline{\frac{\partial H(p, q, c)}{\partial c_i}} = 0.^1)$$

Es folgt dies aus der Bemerkung, daß im ursprünglichen System jedenfalls

$$\frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_i},$$

also

$$\frac{\partial H}{\partial c_i} = 0$$

sein muß. Da nun nach Voraussetzung q_i nur wenig um den konstanten Wert c_i schwankt, kann $\overline{\partial H / \partial q_i}$ konsequenterweise

1) In unseren späteren Anwendungen wird (6) aussagen, daß die auf die Atomkerne wirkenden Kräfte im Zeitmittel verschwinden.

durch $\overline{\partial H(p, q, c)}/\partial c_i$ ersetzt werden. Die Bedingung (6) bestimmt die Parameter ihrerseits als Funktionen der Phasenintegrale:

$$(7) \quad c_i = c_i(J_1, \dots, J_I).$$

Trägt man diese Funktionen in (5) ein, so erhält man einen neuen Ausdruck

$$(8) \quad H = \overline{H}(J_1, \dots, J_I)$$

für die Energie als Funktion der Quantenzahlen, der eigentlich erst das energetische Verhalten des mechanischen Systems in seinen verschiedenen Quantenzuständen charakterisiert.

Nun fragen wir, ob das Theorem (2) für unser System gültig bleibt. Die Anwendung desselben auf das „Ersatzsystem“ gibt zunächst nur

$$(9) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial J_k}\right)_c > 0,$$

zu beweisen ist aber

$$(10) \quad \frac{\partial \overline{H}}{\partial J_k} = \left(\frac{\partial H}{\partial J_k}\right)_c + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial c_i}\right)_J \frac{\partial c_i}{\partial J_k} > 0.$$

Es ist aber

$$(11) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial c_i}\right)_J = \frac{\overline{\partial H(p, q, c)}}{\partial c_i}.$$

Denn wenn wir c_i durch einen unendlich langsamen adiabatischen Prozeß um Δc_i verändern, ändert sich H um

$$\Delta H = \frac{\overline{\partial H(p, q, c)}}{\partial c_i} \Delta c_i,$$

während andererseits die Größen J_k bekanntlich unverändert bleiben, so daß ΔH auch gleichgesetzt werden kann

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial c_i}\right)_J \Delta c_i.$$

Die Richtigkeit von (11) erhellt daraus unmittelbar.¹⁾ Die Bedingungen (6) für die Parameter c_i können deshalb auch geschrieben werden

$$(6a) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial c_i}\right)_J = 0.$$

1) Im Anhang der Münchener Dissertation des Verfassers wird auch eine Verifikation dieser Beziehung durch direkte Berechnung von $\left(\frac{\partial H}{\partial c_i}\right)_J$ gegeben.

Sie lehren im Hinblick auf (10), daß für unser mechanisches System ein Unterschied zwischen $\left(\frac{\partial H}{\partial J_k}\right)_c$ und $\frac{\partial \bar{H}}{\partial J_k}$ gar nicht vorhanden ist. Damit ist jetzt auch das Theorem (2) für unser System voll bewiesen.

Man kann der Aussage (6a) eine einfache, anschauliche Interpretation geben. Denken wir uns für den Moment der Einfachheit halber speziell nur eines der Phasenintegrale J , etwa J_1 , variabel, die anderen fest, sei ferner bloß ein Parameter c vorhanden, und denken wir uns H und J_1 als Koordinaten einer HJ_1 -Ebene. Dann stellt (5) in dieser Ebene eine Kurvenschar $H = H(J_1, c)$ mit dem Parameter c dar. Jede Kurve der Schar gibt die Energie als Funktion von J_1 bei gegebenem Parameter. Aus (6) erhalten wir ferner eine neue Kurve $H = \bar{H}(J_1)$, die erst den eigentlichen Zusammenhang der Energie unseres Systems mit dem Phasenintegral J_1 angibt. Die Beziehung (6a) sagt dann aus, daß die Kurve $\bar{H} = H(J_1)$ die Enveloppe der Kurvenschar $H = H(J_1, c)$ ist. Im § 7 werden wir diese etwas abstrakten Erörterungen durch ein Beispiel verdeutlichen.

Haben wir auf diese Weise unser Theorem ausgedehnt auf Systeme mit Parametern, die aus Gleichgewichtsbedingungen bestimmt werden, so müssen wir in anderer Hinsicht dessen Gültigkeitsbereich einschränken. Wir werden es nämlich mit einem mechanischen System zu tun haben, dessen Bahnen in verschiedene, getrennte Klassen zerfallen, die miteinander nicht stetig zusammenhängen. Es darf dann das Theorem (2) nur auf die Bahnen einer und derselben Klasse angewandt werden; denn beim Übergang von (3) zu (2) ist der stetige Zusammenhang der miteinander verglichenen Bahnen stillschweigend vorausgesetzt worden.

Nach diesen allgemeinen Vorbereitungen können wir nun zur Diskussion des speziellen mechanischen Problems übergehen.

II. Untersuchung des aus zwei Kernen und einem Elektron bestehenden mechanischen Systems.

§ 5. Zurückführung auf das Problem der zwei festen Zentren mit einer Gleichgewichtsbedingung für die Kerne.

Die Möglichkeit, das aus zwei Kernen und einem Elektron bestehende mechanische System als bedingt periodisch zu be-

handeln, beruht wesentlich darauf, daß die Kerne in erster Näherung als ruhend angenommen werden dürfen. Diese Näherung ist zwar durchaus unzureichend, sobald es sich um die Berechnung des vom H_2^+ emittierten Bandenspektrums handelt (vgl. § 12). Kommt es aber nur auf die allgemeinen energetischen und Stabilitätsverhältnisse des Modells an, so genügt sie vollkommen. Denn infolge der *großen Masse* (M) der Kerne im Vergleich zur Elektronmasse (m) ist die Geschwindigkeit der Kerne stets sehr klein im Vergleich mit der der Elektronen, das Verhältnis beider ist von der Größenordnung m/M und gleiches gilt auch für die Abweichung der wirklichen Energie von der für ruhende Kerne berechneten.

Nehmen wir also die Kerne als ruhend an, so kommen wir zum sogenannten *Problem der zwei festen Zentren*, von dem schon Jacobi¹⁾ gezeigt hat, daß es durch Separation der Variablen gelöst werden kann. Die Bewegung ist also eine *bedingt-periodische* und die Festlegung der Quantenzustände kann nach den bekannten Regeln erfolgen. Legen wir die z -Achse in die Richtung der Verbindungslinie der Kerne, ist $\varrho = \sqrt{x^2 + y^2}$ der Abstand des Elektrons von dieser Achse und r_1, r_2 dessen Abstände von den beiden Kernen, endlich c der halbe Abstand der Kerne voneinander, so sind

$$(12) \quad \lambda = \frac{1}{2} \frac{r_1 + r_2}{c}, \quad \mu = \frac{1}{2} \frac{r_1 - r_2}{c}$$

und das Azimut φ um die z -Achse die gesuchten Separationskoordinaten. Wir haben auf der rechten Seite gleich durch c dividiert, um λ und μ dimensionslos zu machen, was für die

1) Jacobi, Vorlesungen über Dynamik, S. 221ff.; vgl. ferner die ausführliche Behandlung des Problems bei C. L. Charlier, *Mechanik des Himmels*, 1. 4. Abschnitt.

Eine Anwendung der Quantelung der Bewegung eines Elektrons unter dem Einfluß von zwei festen Zentren auf die Serienspektren der Elemente versuchen F. Tank, *Ann. d. Phys.* **59**, S. 293, 1919 und S. N. Basu, *Phil. Mag.* **40**, S. 619, 1920. (Bei letzterem Autor sind die festen Zentren unendlich benachbart und arten in einen elektrischen Dipol aus.) Es wird hier der Abstand der beiden Zentren als fest gegeben angenommen, während er sich bei uns aus der dynamischen Gleichgewichtsbedingung bestimmt. Auch in anderer Hinsicht ist die Behandlungsweise des Problems bei uns wesentlich abweichend.

späteren Rechnungen von Vorteil sein wird. Die Kurven $\lambda = \text{const}$ sind konfokale Ellipsen, die Kurven $\mu = \text{const}$ konfokale Hyperbeln mit den beiden Kernen als Brennpunkten. Ferner ist stets $\lambda \geq 1$ und $-1 \leq \mu \leq +1$, wie unmittelbar aus der Definition (12) dieser Koordinaten hervorgeht; die Grenzfälle $\lambda = 1$ und $\mu = \pm 1$ entsprechen dabei der Verbindungsstrecke der beiden Kerne bzw. den restlichen Teilen der z -Achse. Zählen wir die z -Koordinate vom Schwerpunkt der beiden Kerne, so ist im Halbraum $z < 0$ $\mu < 0$, im zweiten Halbraum $z > 0$ auch $\mu > 0$. Die ursprünglichen, kartesischen Koordinaten x, y, z des Elektrons hängen durch folgende Relationen mit den Separationskoordinaten λ, μ, φ zusammen:

$$(13) \quad \begin{aligned} x &= \varrho \cos \varphi, & y &= \varrho \sin \varphi, \\ \frac{\varrho}{c} &= \sqrt{(\lambda - 1)(1 - \mu^2)}, & \frac{z}{c} &= \lambda \mu. \end{aligned}$$

Mit Berücksichtigung des Wertes

$$(14) \quad E_{\text{pot.}} = -\frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{2c}$$

für die potentielle Energie ergibt sich daraus die Hamiltonsche Funktion zu

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} H &= \frac{1}{2mc^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[(\lambda^2 - 1)p_\lambda^2 + (1 - \mu^2)p_\mu^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{\lambda^2 - 1} + \frac{1}{1 - \mu^2} \right) p_\varphi^2 \right] - \frac{2e^2}{c} \frac{\lambda}{\lambda^2 - \mu^2} + \frac{e^2}{2c}. \end{aligned} \right.$$

Man erkennt daraus sofort die Möglichkeit der Separation der Variablen. Ist W die Energiekonstante und α_1 definiert durch

$$(16) \quad W = -\frac{\alpha_1}{2mc^2} + \frac{e^2}{2c},$$

so erhält man zunächst

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} (\lambda^2 - 1)p_\lambda^2 &= -\alpha_1 \lambda^2 - \frac{\alpha_2^2}{\lambda^2 - 1} + 4e^2 m c \lambda + \alpha_2, \\ (1 - \mu^2)p_\mu^2 &= \alpha_1 \mu^2 - \frac{\alpha_2^2}{1 - \mu^2} - \alpha_2, \end{aligned} \right.$$

oder mit den Abkürzungen

$$(18) \quad A = \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1}, \quad B = \frac{4e^2 m c}{\alpha_1}, \quad C = \frac{\alpha_2}{\alpha_1},$$

$$(19) \quad \begin{cases} F(\lambda) = (-\lambda^2 + B\lambda + C)(\lambda^2 - 1) - A = \\ \quad -\lambda^4 + B\lambda^3 + (1+C)\lambda^2 - B\lambda - (A+C), \\ G(\mu^2) = (\mu^2 - C)(1 - \mu^2) - A = \\ \quad -\mu^4 + (1+C)\mu^2 - (A+C); \end{cases}$$

$$(17a) \quad p_\lambda = \sqrt{\alpha_1} \frac{\sqrt{F(\lambda)}}{\lambda^2 - 1}, \quad p_\mu = \sqrt{\alpha_1} \frac{\sqrt{G(\mu^2)}}{1 - \mu^2}, \quad p_\varphi = \alpha_3.$$

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ sind hierin die drei erforderlichen Integrationskonstanten. Ersetzt man in (16) α_1 gemäß (18) durch $4e^2 m c/B$, so folgt noch

$$(16a) \quad W = -\frac{e^2}{2c} \left(\frac{4}{B} - 1 \right) = -\frac{e^2}{2c} \frac{4-B}{B},$$

eine Relation, die wir noch öfters benutzen werden.

Zur Bestimmung der stationären Quantenbahnen hat man die Phasenintegrale

$$(20) \quad J_1 = \oint p_\lambda d\lambda, \quad J_2 = \oint p_\mu d\mu, \quad J_3 = \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi \alpha_3$$

als Funktionen von $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ zu bilden, indem man für $p_\lambda, p_\mu, p_\varphi$ die Ausdrücke (19) einsetzt, und sie gleich Vielfachen des Wirkungsquantums h zu setzen:

$$(21) \quad J_1 = n_1 h, \quad J_2 = n_2 h, \quad J_3 = n_3 h.$$

Hierdurch sind die Bahnen des Elektrons bei gegebener Lage der Kerne bestimmt. Es ist jedoch noch eine Bedingung nötig, welche die zu gegebenen Werten von $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ gehörige Lage der Kerne selbst festlegt. Eine solche ergibt sich aus der Bemerkung, daß die Kerne sich jedenfalls im Zeitmittel in einer *Gleichgewichtslage* befinden müssen, damit man von ihrer Bewegung absehen darf und das Modell wirklich dynamisch möglich ist. Oder anders ausgedrückt: *Der zeitliche Mittelwert, der auf die Kerne wirkenden Kraft muß verschwinden*¹⁾ (vgl. oben § 4). Überdies brauchen nur die z -Komponenten dieser Kräfte betrachtet zu werden, da die zeitlichen Mittelwerte der übrigen Komponenten aus Symmetriegründen stets von selbst verschwinden.

Auf den ersten Blick scheint es, als ob diese Forderung zwei Bedingungsungleichungen in sich schließen würde, während

1) Diese Formulierung der Bedingung zur Festlegung des Kernabstandes findet sich bereits ausdrücklich bei M. Planck, Berl. Ber. 1919. S. 914.

doch nur eine Unbekannte, der Kernabstand, zu bestimmen ist. Wir zeigen jedoch, daß der zeitliche Mittelwert der auf den zweiten Kern wirkenden Kraft schon von selbst verschwindet, wenn dies beim ersten Kern zutrifft. Ist \mathfrak{K}_1 die (in einem bestimmten Augenblick) auf den ersten Kern, \mathfrak{K}_2 die auf den zweiten Kern, \mathfrak{K}_e die auf das Elektron ausgeübte Kraft, so ist nach dem Schwerpunktssatz

$$\mathfrak{K}_1 + \mathfrak{K}_2 + \mathfrak{K}_e = 0.$$

Nun wissen wir aber, daß der zeitliche Mittelwert von \mathfrak{K}_e (bei beliebigem Kernabstand) verschwindet, denn es ist, sofern die Geschwindigkeit des Elektrons stets endlich bleibt,

$$\overline{\mathfrak{K}_{e,z}} = m \frac{d^2 x}{dt^2} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left[m \left(\frac{dx}{dt} \right)_T - m \left(\frac{dx}{dt} \right)_0 \right] = 0.$$

Daraus ergibt sich aber das gewünschte Resultat, daß die Gleichung $\overline{\mathfrak{K}_1} = 0$ die andere Gleichung $\overline{\mathfrak{K}_2} = 0$ zur Folge hat.

Wir wollen der Bedingung für den Kernabstand noch eine andere Fassung geben, die sich für die spätere Rechnung als bequemer erweisen wird als die ursprüngliche Form $\overline{\mathfrak{K}_1} = \overline{\mathfrak{K}_2} = 0$. Nach einem bekannten Satz¹⁾ gilt für die Mittelwerte der kinetischen und der potentiellen Energie eines Systems von Teilchen, die mit Coulombschen Kräften aufeinander wirken, die Beziehung

$$(22) \quad 2 E_{\text{kin.}} = - E_{\text{pot.}},$$

oder

$$(22a) \quad E_{\text{kle.}} = - W,$$

oder endlich

$$(22b) \quad E_{\text{pot.}} = 2 W.$$

Nehmen wir hierin in unserem Fall für $E_{\text{kin.}}$ bloß die kinetische Energie des Elektrons, so spricht sie die Bedingung dafür aus, daß der zeitliche Mittelwert der kinetischen Energie der Kerne vernachlässigt werden kann. Aus mechanischen Gründen kann diese Bedingung dann und nur dann erfüllt sein, wenn sich die Kerne im Zeitmittel in einer Gleichgewichtslage befinden. Es ist auch in der Tat leicht nachzuweisen, daß $\overline{\mathfrak{K}_1} = \overline{\mathfrak{K}_2} = 0$ eine mathematische Folge von (22) ist und umgekehrt.

1) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 2. Aufl., S. 472.

Seien nämlich $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_e$ die Radienvektoren vom Koordinatenursprung zu den beiden fest gedachten Kernen und zum Elektron, so gilt zunächst, da $E_{\text{pot.}}$ eine homogene Funktion — 1. Grades der Koordinaten der Kerne und des Elektrons ist und wegen

$$\mathfrak{R}_{1,1} = - \frac{\partial E_{\text{pot.}}}{\partial x_1}, \dots \mathfrak{R}_{e,1} = - \frac{\partial E_{\text{pot.}}}{\partial x_e}$$

die Relation

$$(\mathfrak{R}_1 \mathbf{r}_1) + (\mathfrak{R}_2 \mathbf{r}_2) + (\mathfrak{R}_e \mathbf{r}_e) = E_{\text{pot.}}$$

Ferner folgt aus dem Virialsatz

$$(\overline{\mathfrak{R}_e \mathbf{r}_e}) = - 2 E_{\text{kin.}},$$

folglich ist

$$2 \overline{E_{\text{kin.}}} + \overline{E_{\text{pot.}}} = (\overline{\mathfrak{R}_1 \mathbf{r}_1}) + (\overline{\mathfrak{R}_2 \mathbf{r}_2}).$$

Da weiterhin nach der früheren Bemerkung stets $\overline{\mathfrak{R}_1} + \overline{\mathfrak{R}_2} = 0$ ist, kann die letzte Gleichung auch geschrieben werden

$$(23) \quad 2 \overline{E_{\text{kin.}}} + \overline{E_{\text{pot.}}} = (\overline{\mathfrak{R}_1}, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = (\overline{\mathfrak{R}_2}, \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1),$$

woraus die behauptete Äquivalenz zwischen (22) und der Bedingung $\overline{\mathfrak{R}_1} = \overline{\mathfrak{R}_2} = 0$ unmittelbar abgelesen werden kann. Es folgt daraus auch weiter bezüglich der Vorzeichen: *Wenn die Abstoßung der Kerne die Anziehung der Kerne durch das Elektron im Zeitmittel überwiegt, gilt*

$$(24) \quad 2 \overline{E_{\text{kin.}}} > - \overline{E_{\text{pot.}}}, \quad \overline{E_{\text{kin.}}} > - \tau, \quad \overline{E_{\text{pot.}}} < 2 \tau.$$

Es ist interessant, daß die bekannte Beziehung (22) hier als Gleichgewichtsbedingung für die Kerne fungiert. Dies gilt nicht nur für das H_2^+ , sondern für jedes zweiatomige Molekül.

Wir wollen noch eine Vorschrift angeben, wie man allgemein den zeitlichen Mittelwert einer beliebigen Funktion $F(\lambda, \mu, \varphi)$ der Koordinaten auf einer mechanischen Bahn zu bilden hat. Zu diesem Zweck führen wir vorübergehend die zu den Phasenintegralen J_k kanonisch konjugierten *Winkelvariablen* w_k ein. Wie aus der allgemeinen Theorie der bedingt-periodischen Systeme bekannt ist und schon im vorigen Paragraphen benutzt wurde, erhält man sie aus der Wirkungsfunktion

$$S = \int^{\lambda} p_{\lambda} d\lambda + \int^{\mu} p_{\mu} d\mu + \int^{\varphi} p_{\varphi} d\varphi,$$

worin die Integrale über eine mechanische Bahn zu erstrecken sind und S als Funktion von λ, μ, φ und a_1, a_2, a_3 oder besser J_1, J_2, J_3 zu denken ist, nach der Regel

$$(4) \quad w_k = \frac{\partial S}{\partial J_k}.$$

Diese Winkelvariablen haben bekanntlich die Eigenschaft, daß sie lineare Funktionen der Zeit sind und daß die Koordinaten λ, μ, φ periodische Funktionen von ihnen sind mit der Periode 1. Infolge des letztgenannten Umstandes ist auch jede eindeutige Funktion $Q(\lambda, \mu, \varphi)$ der Koordinaten eine periodische Funktion der w_k , woraus man, wie allgemein schon Burgers bemerkt hat, leicht schließen kann, daß der zeitliche Mittelwert \bar{Q} von Q gegeben ist durch

$$(25) \quad \bar{Q} = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 Q dw_1 dw_2 dw_3,$$

oder wenn wir λ, μ, φ statt w_1, w_2, w_3 als Integrationsvariable einführen

$$(25a) \quad \bar{Q} = \oint \oint \int_0^{2\pi} Q \frac{\partial(w_1, w_2, w_3)}{\partial(\lambda, \mu, \varphi)} d\lambda d\mu d\varphi.$$

Die hier auftretende Funktionaldeterminante hat nach (4) den Wert

$$\frac{\partial(w_1, w_2, w_3)}{\partial(\lambda, \mu, \varphi)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial J_1 \partial \lambda}, & \dots, & \frac{\partial^2 S}{\partial J_3 \partial \lambda} \\ \dots & & \dots \\ \frac{\partial^2 S}{\partial J_1 \partial \varphi}, & \dots, & \frac{\partial^2 S}{\partial J_3 \partial \varphi} \end{vmatrix} = \frac{\partial(p_1, p_\mu, p_\varphi)}{\partial(J_1, J_2, J_3)} = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial(p_1, p_\mu)}{\partial(J_1, J_2)}.$$

Führen wir darin für die praktische Ausrechnung wieder a_1, a_2, a_3 statt J_1, J_2, J_3 ein, so ergibt sich weiter

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial(w_1, w_2, w_3)}{\partial(\lambda, \mu, \varphi)} &= \frac{1}{2\pi} \frac{\partial(p_1, p_\mu)}{\partial(a_1, a_2)} : \frac{\partial(J_1, J_2)}{\partial(a_1, a_2)} \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{\partial(p_1, p_\mu)}{\partial(a_1, a_2)} : \oint \oint \frac{\partial(p_1, p_\mu)}{\partial(a_1, a_2)} d\lambda d\mu. \end{aligned} \right.$$

Den Wert der letzteren Determinante erhält man durch Einführung der Ausdrücke (17) für p_λ, p_μ zu

$$(27) \quad \frac{\partial(p_1, p_\mu)}{\partial(a_1, a_2)} = \frac{1}{\sqrt{\alpha_1 F(\lambda)} \sqrt{\alpha_1 G(\mu^2)}} \begin{vmatrix} -\lambda^2 & 1 \\ \mu^2 & -1 \end{vmatrix} = \frac{\lambda^2 - \mu^2}{\sqrt{\alpha_1 F(\lambda)} \sqrt{\alpha_1 G(\mu^2)}}.$$

Dies in (26) und (25a) eingesetzt, gibt endlich

$$(28) \quad \bar{Q} = \frac{\frac{1}{2\pi} \oint \oint \int_0^{2\pi} Q(\lambda, \mu, \varphi) \frac{\lambda^2 - \mu^2}{\sqrt{F(\lambda)} \sqrt{G(\mu^2)}} d\lambda d\mu d\varphi}{\oint \oint \frac{\lambda^2 - \mu^2}{\sqrt{F(\lambda)} \sqrt{G(\mu^2)}} d\lambda d\mu}.$$

Das Doppelintegral des Nenners läßt sich in die Summe von Produkten zweier einfacher Integrale zerlegen:

$$(28a) \quad \oint \frac{\lambda^2 d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} - \oint \frac{d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{\mu^2 d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}}.$$

Eine entsprechende Zerlegung des Zählers läßt sich nur für spezielle Koordinatenfunktionen Q durchführen. Dies ist z. B. möglich in dem für uns wichtigen Fall, wo für Q die kinetische oder die potentielle Energie genommen wird, da dann $Q(\lambda^2 - \mu^2)$ in λ und μ ganz und rational wird.

Wir können nun die Gleichgewichtsbedingung für die Kerne auf diejenige Form bringen, die wir bei den numerischen Rechnungen später verwenden werden. Setzen wir in (22b) für $E_{\text{pot.}}$ den Ausdruck

$$- \frac{2e^2}{c} \frac{\lambda}{\lambda^2 - \mu^2} + \frac{e^2}{2c},$$

für r den Ausdruck (16a) ein, so ergibt sich

$$(29) \quad \frac{\lambda}{\lambda^2 - \mu^2} = \frac{2}{B} - \frac{1}{4} = \frac{8 - B}{4B}.$$

Setzt man nun für Q in (28) die Funktion

$$\frac{\lambda}{\lambda^2 - \mu^2},$$

so folgt als Gleichgewichtsbedingung

$$(29a) \quad \left\{ \oint \frac{\lambda d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} = \frac{8 - B}{4B} \left\{ \oint \frac{\lambda^2 d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} - \oint \frac{d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{\mu^2 d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} \right\} \right\}.$$

Zuweilen ist es auch zweckmäßig, die Gleichgewichtsbedingung in ihrer ursprünglichen Form $\mathfrak{R}_1 = \mathfrak{R}_2 = 0$ zu verwenden. Da nach dem früher Gezeigten $\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2 \equiv 0$ für beliebigen Kernabstand gilt, können wir auch schreiben $\mathfrak{R}_{2z} - \mathfrak{R}_{1z} = 0$.

Nun ist $\mathfrak{R}_{1z} = \frac{e^2}{r^3} \frac{z_e + c}{r_1} - \frac{e^2}{4c^2}$, $\mathfrak{R}_{2z} = \frac{e^2}{r^3} \frac{z_e - c}{r_2} + \frac{e^2}{4c^2}$,

$r_1/c = \lambda + \mu$, $r_2/c = \lambda - \mu$ und nach (13) $z = \lambda \mu c$, also schreibt sich die Gleichgewichtsbedingung

$$(30) \quad \frac{\lambda \mu - 1}{(\lambda - \mu)^3} - \frac{\lambda \mu + 1}{(\lambda + \mu)^3} + \frac{1}{2} = 0.$$

Wir bemerken noch, daß unser mechanisches System zu dem im vorigen Paragraphen betrachteten allgemeinen Typus gehört. Das Problem der zwei festen Zentren ist in der dortigen Terminologie das „Ersatzsystem“ mit dem (halben) Kernabstand c als Parameter. In der Tat kann die Gleichgewichtsbedingung auch wie in (6) geschrieben werden, denn es ist nach (15):

$$(31) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial H(p, q, c)}{\partial c} &= -\frac{1}{c} (2 E_{\text{kin.}} + E_{\text{pot.}}) = -\frac{1}{c} (E_{\text{kin.}} + \mathfrak{r}) \\ &= -\frac{1}{c} (2\mathfrak{r} - E_{\text{pot.}}). \end{aligned} \right.$$

Hätten wir λ und μ nicht dimensionslos gewählt wie in (12), so wäre sogar

$$-\frac{\partial H(p, q, c)}{\partial c}$$

schon vor der Bildung des zeitlichen Mittelwertes gleich der (doppelten) Kraft auf die Kerne geworden.

§ 6. Die verschiedenen Bahntypen des Problems der zwei festen Zentren.

Aus der allgemeinen Theorie der bedingt-periodischen Systeme geht hervor, daß die allgemeinste im Endlichen bleibende Bahn beim Problem der zwei festen Zentren einen Rotationskörper mit der z -Achse als Rotationsachse überall dicht erfüllt, der begrenzt ist von zwei Zonen von Rotationsellipsoiden $\lambda = \text{const}$ und zwei Zonen von Rotationshyperboloiden $\mu = \text{const}$. Diese bestimmen sich aus den Wurzeln der Gleichungen

$$F(\lambda) = 0 \quad \text{und} \quad G(\mu^2) = 0;$$

es kommt noch hinzu, daß im Innern des dicht erfüllten Gebietes $F(\lambda)$ und $G(\mu^2)$ positiv sein müssen. Die Gestalt der Bahn kann demnach durch rein algebraische Betrachtungen ermittelt werden.

Es gibt hierbei zahlreiche Spezialfälle, wo die Bahn einen einfacheren Typus annimmt, welche wir besonders ins Auge fassen müssen. Zunächst kann man die Bahnen in zwei Hauptgruppen teilen, die ebenen und die räumlichen. In ersteren ist $p_\varphi = 0$ und das Elektron bleibt dauernd in der gleichen, auch durch die beiden Kerne gehenden Ebene. In letzteren ist p_φ von 0 verschieden und die durch die beiden Kerne und das Elektron gelegte Ebene rotiert dauernd um die z -Achse.

a) *Ebene Bahnen.*

Die verschiedenen Bahntypen, die diesem Fall entsprechen, sind wohlbekannt und werden z. B. im einzelnen diskutiert von Charlier.¹⁾ Wir können deshalb wegen der Ableitungen

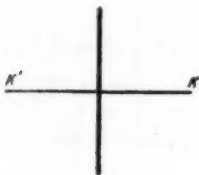


Fig. 1.

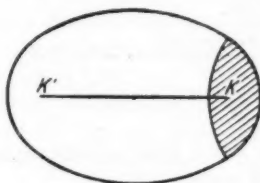


Fig. 2.

auf dessen Darstellung verweisen und begnügen uns damit, die Resultate anzuführen. Beschränken wir uns auf Bahnen, die im Endlichen bleiben, so haben wir zu unterscheiden:

1. *Pendelbahn.* Das Elektron pendelt auf der Geraden $z = 0$, $\varphi = \text{const}$ hin und her (Fig. 1).

2. *Satellitenbahn.* Das Elektron bewegt sich innerhalb eines durch einen Ellipsen- und einen Hyperbelbogen begrenzten Gebietes, welches den einen Kern einschließt. Diesem Kern kommt das Elektron im Laufe der Zeit beliebig nahe (Fig. 2).

3. *Lemniskatenbahn.* Das Elektron erfüllt das ganze Gebiet im Innern einer Ellipse überall dicht, indem es sich lemnis-

1) C. L. Charlier, *Mechanik des Himmels*, 1. 4. Abschnitt, vgl. insbesondere die Zusammenstellung in § 7, S. 152ff. Von dort sind auch die Fig. 2, 3 und 4 entnommen. Die dort angestellten Überlegungen sind für unsere Zwecke für den Fall zu spezialisieren, daß die beiden Anziehungszentren *gleich* sind, was bei Charlier nicht als notwendig vorausgesetzt wird.

katennähnlich um beide Kerne herum bewegt und beiden Kernen im Laufe der Zeit beliebig nahe kommt (Fig. 3).

4. *Planetenbahn.* Das Elektron bewegt sich zwischen zwei Ellipsen $\lambda = \text{const}$ und erfüllt dieses Gebiet überall dicht (Fig. 4).

b) *Räumliche Bahnen.*

Wir haben bisher neben dem Kernabstand c die Größen a_1, a_2, a_3 als unabhängige Parameter angenommen, welche die Gestalt der Bahn bestimmen. Es ist jedoch rechnerisch bequemer, statt a_1, a_2, a_3 die Wurzeln der Gleichungen $F(\lambda) = 0$ und $G(\mu^2) = 0$ als die ursprünglichen Parameter anzusehen, da

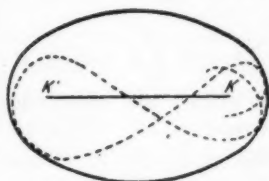


Fig. 3.

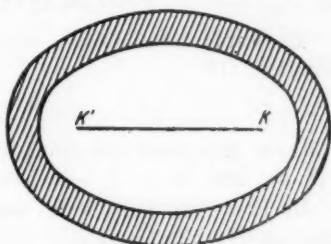


Fig. 4.

sich a_1, a_2, a_3 rational durch diese ausdrücken, das Umgekehrte aber nicht gilt. Nur hat man zu beachten, daß Abhängigkeiten zwischen diesen Wurzeln bestehen, da nur drei von ihnen voneinander unabhängig sein können. Wir wollen nun diese Relationen zwischen den Wurzeln berechnen und auch untersuchen, in welchen Intervallen sie liegen können. Dabei ergeben sich dann von selbst die verschiedenen Typen von räumlichen Bahnen. Wir werden dabei die folgende Bemerkung wesentlich heranziehen: Damit überhaupt den betreffenden Werten für die Wurzeln eine mögliche Bewegung entspricht, muß $a_1 F(\lambda)$ in einem Teil des Intervalls $(1, \infty)$ $a_1 G(\mu^2)$ in einem Teil des Intervalls $(0, 1)$ positiv sein, da nach (17a) im gegenteiligen Fall p_1 und p_2 imaginär würden.

Wir bezeichnen die Wurzeln von $F(\lambda)$ mit $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ und die von $G(x)$ mit x_1, x_2 , indem wir also

$$(32) \quad \mu^2 = x^1$$

1) Diese Bezeichnung wird wohl zu keinen Verwechslungen Anlaß geben, da die in (13) eingeführte Koordinate x im folgenden nicht mehr vorkommen wird.

I. x_1 und x_2 liegen beide in $(0, 1)$,

II. x_1 liegt in $(0, 1)$, x_2 in $(-\infty, 0)$ ist also negativ.

Im Fall I oszilliert x zwischen x_1 und x_2 , μ also zwischen $+\sqrt{x_1}$ und $+\sqrt{x_2}$ oder zwischen $-\sqrt{x_1}$ und $-\sqrt{x_2}$. Die Bahn bleibt stets auf einer bestimmten Seite der Mittelebene $\mu = 0$, wir bezeichnen sie als *unsymmetrisch*. Im Fall II oszilliert $\mu^2 = x$ zwischen 0 und x_1 , μ zwischen $-\sqrt{x_1}$ und $+\sqrt{x_1}$.¹⁾ Die Bahn verläuft *symmetrisch* zur Mittelebene $\mu = 0$. Wir heben noch den Grenzfall

III. $x_1 = 0$ oder $x_2 = 0$

hervor. Ihm entspricht eine Bewegung, bei der dauernd $\mu = 0$ bleibt, d. h. die Bahn bleibt ständig in der Mittelebene. Ist $x_2 = 0$, $x_1 > 0$, so entspricht ihm aber (zum Unterschied von $x_1 = 0$, $x_2 < 0$) außerdem noch eine sogenannte Limitationsbewegung, bei der μ von $\sqrt{x_1}$ an abnehmend sich dem Wert $\mu = 0$ asymptotisch nähert, ihn aber erst nach unendlich langer Zeit erreicht.

Wir untersuchen endlich, in welchen Intervallen die beiden anderen Wurzeln λ_3 , λ_4 von $F(\lambda) = 0$ in diesen Fällen liegen. Aus $F(-\infty) < 0$ und $F(-1) < 0$ folgt, daß in $(-\infty, -1)$ eine gerade Anzahl von Wurzeln liegen muß, d. h. keine oder zwei Wurzeln, ferner wissen wir aus (34), daß mindestens eine der beiden Wurzeln negativ sein muß. Ist die Bahn unsymmetrisch (Fall I, x_2 positiv), so folgt aus (35) $0 < \lambda_3 \lambda_4 < 1$, also gilt für

Fall I: entweder λ_3 , λ_4 beide in $(-1, 0)$

oder λ_3 , λ_4 konjugiert imaginär mit reellem Teil in $(-1, 0)$.

[Letzteres folgt aus (34)]. Ist die Bahn symmetrisch (x_2 negativ), so folgt aus (35), daß λ_3 und λ_4 verschiedenes Vorzeichen haben, infolgedessen gilt für

Fall II: λ_3 in $(0, 1)$, λ_4 in $(-1, 0)$.

Wir wollen nun λ_3 , λ_4 formelmäßig durch λ_1 , λ_2 , x_1 , x_2 ausdrücken, sowie die eine Relation ermitteln, die noch zwischen den letztgenannten Größen besteht. Bildet man den Wert der Funktion $G(x)$ für $x = 1$ einmal nach (19), andererseits

1) μ oszilliert deshalb *nicht* zwischen 0 und $\sqrt{x_1}$, weil $\mu = 0$ keine Wurzel von $G(\mu^2) = 0$ ist, also p_μ und $d\mu/dt$ dort von 0 verschieden sind.

nach (33₂) und setzt die erhaltenen Ausdrücke einander gleich, so kommt

$$(36) \quad A = (1 - x_1)(1 - x_2),$$

woraus sich gemäß (35) noch ergibt

$$(37) \quad C = x_1 + x_2 - 1.$$

Setzt man ebenso in (19) und (33₁) $\lambda = +1$ bzw. -1 und vergleicht, so findet man

$$A = (1 - \lambda_3)(1 - \lambda_4)(\lambda_1 - 1)(\lambda_2 - 1) = (1 + \lambda_3)(1 + \lambda_4)(1 + \lambda_1)(1 + \lambda_2),$$

also

$$(1 - \lambda_3)(1 - \lambda_4) = \frac{A}{(\lambda_1 - 1)(\lambda_2 - 1)},$$

$$(1 + \lambda_3)(1 + \lambda_4) = \frac{A}{(\lambda_1 + 1)(\lambda_2 + 1)}.$$

Addition gibt

$$(38) \quad 1 + \lambda_3 \lambda_4 = A \frac{1 + \lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1)},$$

Subtraktion

$$(39) \quad \lambda_3 + \lambda_4 = -A \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{(\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1)},$$

woraus übrigens noch folgt

$$(39a) \quad -\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{1 + \lambda_3 \lambda_4} = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{1 + \lambda_1 \lambda_2},$$

was auch unmittelbar aus (34) abzulesen ist. Durch (38), (39) sind λ_3, λ_4 als Funktionen von $\lambda_1, \lambda_2, x_1, x_2$ gegeben.

Die zwischen letzteren Größen bestehende Beziehung ergibt sich aus (35), worin nur noch $\lambda_3 \lambda_4$ durch $\lambda_1, \lambda_2, x_1, x_2$ ausgedrückt werden muß. Zu diesem Zweck multipliziere man (38) mit $\lambda_1 \lambda_2$ und ersetze $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4$ durch $x_1 x_2$; man erhält dann

$$(40) \quad \begin{cases} (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1)(\lambda_1 \lambda_2 + x_1 x_2) \\ - (1 - x_1)(1 - x_2)(\lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1^2 \lambda_2^2) = 0, \end{cases}$$

oder nach x_2 aufgelöst

$$(41) \quad x_2 = \frac{(1 - x_1)(\lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1^2 \lambda_2^2) - (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1)\lambda_1 \lambda_2}{(1 - x_1)(\lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1^2 \lambda_2^2) + (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1)x_1},$$

welche Gleichung natürlich auch richtig bleibt, wenn man x_1 und x_2 vertauscht.

Um auch $B = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4$ (vgl. 34) durch λ_1, λ_2 ,

x_1, x_2 auszudrücken, braucht man nur für $\lambda_3 + \lambda_4$ den Ausdruck (39) einzusetzen:

$$B = (\lambda_1 + \lambda_2) \left[1 - \frac{(1 - x_1)(1 - x_2)}{(\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1)} \right],$$

was nach (40) auch geschrieben werden kann

$$B = (\lambda_1 + \lambda_2) \left[1 - \frac{\lambda_1 \lambda_2 + x_1 x_2}{\lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1^2 \lambda_2^2} \right]$$

oder endlich

$$(12) \quad B = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)(\lambda_1^2 \lambda_2^2 - x_1 x_2)}{\lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1 \lambda_2}.$$

Für die unsymmetrischen Bahnen muß zwischen $\lambda_1, \lambda_2, x_1$ nach (41) wegen $x_2 \geq 0$ stets die Ungleichung gelten

$$(43) \quad (1 - x_1)(1 + \lambda_1 \lambda_2) \geq (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1) \quad (\text{Fall I}).$$

Verschiebt man die unsymmetrischen Bahnen stetig in die Mittelebene, d. h. vollführt man den Grenzübergang $x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 0$, so erhält man nach (41) diejenigen Bahnen der Mittelebene, für die

$$(43') \quad 1 + \lambda_1 \lambda_2 = (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1).$$

Ebenso besteht für die symmetrischen Bahnen die Ungleichung

$$(44) \quad (1 - x_1)(1 + \lambda_1 \lambda_2) < (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1) \quad (\text{Fall II}).$$

Verschiebt man die symmetrischen Bahnen stetig in die Mittelebene (Grenzübergang $x_1 \rightarrow 0, x_2$ beliebig ≤ 0), so erhält man diejenigen Bahnen der Mittelebene, für die

$$(44') \quad 1 + \lambda_1 \lambda_2 \leq (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1).$$

Wir fassen nochmals die verschiedenen Typen von räumlichen Bahnen, die wir gefunden haben, kurz zusammen:

1. *Unsymmetrische Bahnen.* Das Elektron bleibt dauernd auf einer Seite der Mittelebene und erfüllt einen Bereich, der von zwei Zonen von Rotationsellipsoiden $\lambda = \text{const}$ und zwei Zonen von Rotationshyperboloiden $\mu = \text{const}$ begrenzt ist, überall dicht (Fig. 5). Die beiden folgenden Figuren sind hierbei im Gegensatz zu den früheren um die z-Achse rotierend zu denken. Im speziellen können die zwei Ionen $\lambda = \text{const}$ oder die zwei Zonen $\mu = \text{const}$ oder beide (Kreisbahnen) zusammenfallen. Auch kann die eine Zone $\mu = \text{const}$ speziell mit der Mittelebene $\mu = 0$ zusammenfallen, in welchem Fall

sich das Elektron der Mittelebene asymptotisch nähert, ohne sie zu erreichen.

2. *Symmetrische Bahnen.* Das Elektron bewegt sich symmetrisch zur Mittelebene und erfüllt einen Bereich, der von

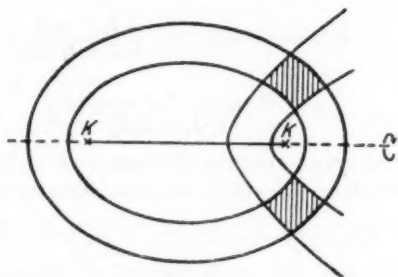


Fig. 5.

zwei Zonen von Rotationsellipsoiden $\lambda = \text{const}$ und den beiden zur Mittelebene symmetrischen Zonen von Rotationshyperboloiden $\pm \mu = \text{const}$ begrenzt ist, überall dicht (Fig. 6).

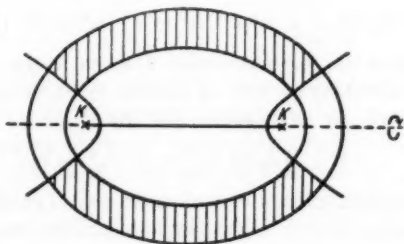


Fig. 6.

Die beiden Zonen $\lambda = \text{const}$ können im speziellen auch zusammenfallen.

3. *Bahnen der Mittelebene.* Das Elektron bleibt dauernd in der Mittelebene und erfüllt einen Kreisring, dessen Mittelpunkt der Durchstoßpunkt der Verbindungslinie der Kerne mit der Mittelebene ist, überall dicht. Die konzentrischen Begrenzungskreise des Ringes können im speziellen auch zusammenfallen (Kreisbahnen).

§ 7. Die Gleichgewichtsbahnen.

Nach § 5 sind nur diejenigen Bahnen des Problems der zwei festen Zentren zugleich mögliche mechanische Bahnen unseres aus zwei Kernen und einem Elektron bestehenden mechanischen Systems, bei denen die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist, daß der zeitliche Mittelwert der auf die Kerne wirkenden Kraft verschwindet. Wir wollen diese Bahnen kurz als „Gleichgewichtsbahnen“ bezeichnen.

Zur Bestimmung dieser Bahnen haben wir die drei Quantenbedingungen (21) und die Gleichgewichtsbedingung (22). Führt man, wie wir es nunmehr getan haben, neben dem Kernabstand c drei Librationsgrenzen, etwa $\lambda_1, \lambda_2, x_1$, als unabhängige Parameter ein, so ist es zweckmäßig, zuerst den Kernabstand zu eliminieren. Die Gleichgewichtsbedingung (22) enthält diesen von Haus aus nicht, wohl aber die Quantenbedingungen (21), da nach (17a) J_1, J_2, J_3 den Faktor $\sqrt{a_1}$ enthalten. Man bilde deshalb die Quotienten aus der ersten und zweiten durch die dritte Quantenbedingung. (Wir setzen hier $n_3 \neq 0$ voraus, da wir weiter unten zeigen werden, daß die ebenen Bahnen ($n_3 = 0$) nicht in Betracht kommen.) Man erhält dann nach der Definition (18) von A :

$$(45) \quad \oint \frac{\sqrt{F(\lambda)}}{\lambda^2 - 1} d\lambda = \frac{n_1}{n_3} 2\pi \sqrt{A}, \quad \oint \frac{\sqrt{G(\mu^2)}}{1 - \mu^2} d\mu = \frac{n_2}{n_3} 2\pi \sqrt{A},$$

wozu noch die Gleichgewichtsbedingung (29a) tritt:

$$(29a) \quad \left\{ \oint \frac{\lambda d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} = \frac{8-B}{4B} \left\{ \oint \frac{\lambda^2 d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} - \oint \frac{d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{\mu^2 d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} \right\} \right\}.$$

A und B sind hierin zufolge (36), (41) und (42) bekannte Funktionen der Librationsgrenzen $\lambda_1, \lambda_2, x_1$. Diese sind aber aus den angeschriebenen Gleichungen als Funktionen von n_1/n_3 und n_2/n_3 berechenbar. Die hierin vorkommenden Integrale sind *elliptisch*, so daß die Auflösung der Gleichungen nicht durch einfache geschlossene Ausdrücke erzielt werden kann. Es bleibt vielmehr kaum ein anderer Weg, als die Gleichungen für jedes Wertepaar von n_1/n_3 und n_2/n_3 gesondert durch mühsame numerische Rechnungen aufzulösen. In der vorliegenden Arbeit soll dies nur für eine spezielle Quantenbahn, die einem Dauerzustand des H_2^+ entspricht, geschehen (§ 10).

Sind λ_1, λ_2 und x_1 — also auch $x_2, \lambda_3, \lambda_4, A, B$ — ermittelt, dann liefert die dritte Quantenbedingung die absoluten Dimensionen des Modells. Sie lautet nämlich $J_3 = 2\pi a_3 = n_3 h$; nach (18) folgt daraus

$$\frac{B}{4A} = \frac{e^3 m c}{a_3^2} = \frac{4\pi^2 e^3 m c}{n_3^2 h^2}.$$

Führt man noch den Radius

$$(46) \quad a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m}$$

der innersten Bahn des Wasserstoffatoms ein, so ergibt sich also

$$(47) \quad \frac{e}{a_1} = n_3^2 \frac{B}{4A}.$$

Den Wert der Energie des Systems erhält man dann sogleich aus (16a), indem man noch berücksichtigt, daß

$$\frac{e^2}{2a_1} = R h$$

(R = Rydbergfrequenz) die Energie der innersten Bahn des Wasserstoffatoms (positiv statt negativ genommen) bedeutet:

$$(48) \quad W = - \frac{1}{n_3^2} \cdot \frac{4A}{B} \left(\frac{4}{B} - 1 \right) R h.$$

Da A und B nach dem früher Gesagten nur von den Quotienten n_1/n_3 und n_2/n_3 abhängen, bestätigt sich auch der allgemeine Satz¹⁾, daß bei einem System von Teilchen, zwischen denen Coulombsche Kräfte wirken, die Energie eine *homogene Funktion 2. Grades* der Quantenzahlen ist.

Aus der Gleichgewichtsbedingung kann man zwei allgemeine Folgerungen für die Gleichgewichtsbahnen ziehen. Zunächst folgt aus (16a), da nach (22a) W negativ ist:

$$(49) \quad B < 4,$$

d. h. also nach (34)

$$(49a) \quad \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 < 4;$$

und da, wie im vorigen Paragraphen gezeigt wurde, λ_3 und λ_4 (bzw. ihr reeller Teil, der allein in die Summe $\lambda_3 + \lambda_4$ eingeht) niemals -1 unterschreiten, gilt auch

$$(50) \quad \lambda_1 + \lambda_2 < 6$$

1) Vgl. z. B. J. M. Burgers, Het atommodel van Rutherford-Bohr, Haarlem 1918.

und, wenn wir mit λ_2 die größere der beiden Wurzeln bezeichnen, wegen $\lambda_1 > 1$:

$$(50a) \quad \lambda_2 < 5.$$

Die Größen λ_1, λ_2 müssen also für die Gleichgewichtsbahnen unterhalb einer endlichen Schranke bleiben.

Diese Abschätzung wird ergänzt durch eine andere, die sich aus der Schreibweise (30) der Gleichgewichtsbedingung ergibt. Der dort vorkommende Ausdruck

$$\frac{\lambda\mu - 1}{(\lambda - \mu)^3} - \frac{\lambda\mu + 1}{(\lambda + \mu)^3} + \frac{1}{2}$$

hat zunächst für $\mu = 0$ den Wert $-\frac{2}{\lambda^3} + \frac{1}{2}$, ist also für $\mu = 0$ positiv, sobald $\lambda^3 > 4$. Wir behaupten, daß er dann bei festem λ ein Minimum für $\mu = 0$ hat und monoton wächst, wenn μ von 0 bis $+\infty$ oder von 0 bis $-\infty$ läuft, d. h., daß er im Falle $\lambda^3 > 4$ für jedes reelle μ positiv ist. Um dies nachzuweisen, formen wir den in Rede stehenden Ausdruck zuerst um in

$$2 - \frac{\lambda^3 + 3\lambda\mu^2(\lambda^3 - 1) + \lambda\mu^4}{(\lambda^3 - \mu^3)^3} + \frac{1}{2}$$

und differenzieren dann nach μ^2 , wobei man nach kurzer Zwischenrechnung erhält

$$\frac{2}{(\lambda^3 - \mu^3)^4} \{ 3\lambda^3(\lambda^3 - 2) + 2\lambda\mu^2[4(\lambda^3 - 1) + 1] + \lambda\mu^4 \}$$

und dies ist positiv, da für $\lambda > \sqrt[3]{4}$ auch $\lambda^3 - 2 > \sqrt[3]{16} - 2$ positiv ist, was zu beweisen war. Es muß also wenigstens auf einem Teil der Bahn $\lambda^3 < 4$ sein. Denn wäre dies nicht der Fall, so wäre der Ausdruck (30) auf der ganzen mechanischen Bahn des Elektrons durchweg positiv und sein Mittelwert könnte nicht verschwinden. Infolgedessen muß für die kleinere Librationsgrenze λ_1 die Abschätzung gelten

$$(51) \quad \lambda_1 \leq \sqrt[3]{4} = 1,5874.$$

Der Grenzfall $\lambda_1 = \sqrt[3]{4}$ kann nur eintreten, wenn gleichzeitig $\lambda_2 = \sqrt[3]{4}$.

Wir wollen nun die Gleichgewichtsbahnen, die unter den verschiedenen im vorigen Paragraphen erwähnten Bahntypen vorkommen, genauer betrachten. Die Untersuchung der

Stabilität der räumlichen Bahnen soll jedoch für die beiden folgenden Paragraphen vorbehalten bleiben, da sie eingehendere Überlegungen erfordert.

a) *Ebene Bahnen.*

1. *Pendelbahn.* Daß es unter diesen Bahnen Gleichgewichtsbahnen gibt, ist leicht zu sehen. Sie sind jedoch, wie seit langem bekannt¹⁾, instabil. Entfernt man nämlich das Elektron auch nur unendlich wenig aus der Mittelebene, bzw. erteilt ihm einen unendlich kleinen Anstoß senkrecht zur Mittelebene (Anfangswert von μ oder $d\mu/dt$ unendlich wenig von Null verschieden), so schnappt die Bewegung in eine Satelliten- bzw. Lemniskatenbahn um und das Elektron entfernt sich um endliche Strecken von der Mittelebene, die Bahn hört überhaupt auf, eine Gleichgewichtsbahn zu sein. Zufolge der in § 2 aufgestellten Stabilitätsbedingung scheiden also die Pendelbahnen für uns aus.

2. *Satelliten- und Lemniskatenbahn.* Auch unter diesen Bahnen gibt es Gleichgewichtsbahnen.²⁾ Da jedoch bei ihnen das Elektron dem Kern (bzw. den Kernen) im Lauf seiner Bewegung beliebig nahe kommt, kommen diese Bahnen nach einer Regel von Bohr in Wirklichkeit nicht vor. Diese Regel hat sich bisher stets bewährt, insbesondere hat sie sich beim Starkeffekt des H-Atoms empirisch bestätigen lassen. Es lassen sich sogar unsere Satellitenbahnen in die verbotenen Bahnen des Starkeffekts beim H-Atom adiabatisch überführen, indem man das eine Zentrum ins Unendliche rückt und gleichzeitig seine Ladung unendlich anwachsen läßt.

3. *Planetenbahn.* Wir wollen zeigen, daß unter diesen Bahnen überhaupt keine Gleichgewichtsbahnen enthalten sind. Es ist hier $a_3 = 0$, $A = 0$, also wie aus (19) unmittelbar abzulesen ist, $\lambda_3 = -1$, $\lambda_4 = +1$, $\lambda_3 + \lambda_4 = 0$, $F(\lambda) = (\lambda^2 - 1)(\lambda_2 - \lambda)(\lambda - \lambda_1)$, somit nach (34) $B = \lambda_1 + \lambda_2$. Die Gleichgewichtsbedingung (29) schreibt sich demnach

$$\frac{\lambda}{\lambda^2 - \mu^2} = \frac{2}{\lambda_1 + \lambda_2} - \frac{1}{4}.$$

Wir behaupten dagegen, daß für die Planetenbahnen stets gilt

1) Vgl. z. B. C. L. Charlier, *Mechanik des Himmels*, a. a. O.

2) Vgl. die Münchener Dissertation des Verfassers, wo die Energie der Satellitenbahn mit den Quantenzahlen (1, 1, 0) berechnet wird.

$$\frac{\lambda}{\lambda^2 - \mu^2} - \frac{2}{\lambda_1 + \lambda_2} + \frac{1}{4} > 0,$$

ja sogar

$$(52) \quad \frac{\lambda}{\lambda^2 - \mu^2} - \frac{2}{\lambda_1 + \lambda_2} > 0.$$

Was zunächst den Sonderfall $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda = \text{const}$ anlangt, wo das Elektron auf einer bestimmten Ellipse um die beiden Kerne läuft, so besagt hier (52) einfach

$$\frac{\lambda}{\lambda^2 - \mu^2} - \frac{1}{\lambda} = \frac{\mu^2}{\lambda^2 - \mu^2} > 0,$$

was gewiß erfüllt ist. Es sei also $\lambda_1 \neq \lambda_2$. Nach (29a) lautet dann die Behauptung (52), wenn man die Integrale, zu denen die zeitliche Mittelbildung führt, ausschreibt

$$\oint \frac{\lambda d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} - \frac{2}{\lambda_1 + \lambda_2} \oint \frac{\lambda^2 d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} \\ + \frac{2}{\lambda_1 + \lambda_2} \oint \frac{d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{\mu^2 d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} > 0,$$

was sicher richtig ist, sobald dieser Ausdruck für $\lambda_1 \neq \lambda_2$ auch bei Weglassung des letzten Termes schon positiv ist, d. h. also, wenn wir den gemeinsamen Faktor

$$\oint \frac{d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}}$$

fortlassen und mit $\lambda_1 + \lambda_2$ multiplizieren, sobald

$$(53) \quad \Phi(\lambda_1, \lambda_2) = (\lambda_1 + \lambda_2) \oint \frac{\lambda d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} - 2 \oint \frac{\lambda^2 d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}}$$

für $\lambda_1 \neq \lambda_2$ stets positiv ist. Für $\lambda_1 = \lambda_2$ verschwindet Φ bei beliebigem gemeinsamen Wert von λ_1 und λ_2 . Um nachzuweisen, daß $\Phi(\lambda_1, \lambda_2) > 0$ für $\lambda_1 \neq \lambda_2$, genügt es deshalb zu zeigen, daß für $\lambda_2 > \lambda_1$

$$(54) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_2} > 0$$

(bei festem λ_1 differenziert). In dieser Form wollen wir nun unsere Behauptung durch direktes Ausrechnen beweisen. Zwecks Differentiation nach λ_2 formen wir das zweite Integral in (53) um, indem wir λ^2 ersetzen durch $\lambda \lambda_2 - \lambda (\lambda_2 - \lambda)$;

dann ergibt sich mit Rücksicht auf den oben für $F(\lambda)$ angegebenen Ausdruck

$$(55) \quad \Phi = -(\lambda_2 - \lambda_1) \oint \frac{\lambda d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} + 2 \oint \frac{\lambda \sqrt{\lambda_1 - \lambda}}{\sqrt{(\lambda^2 - 1)(\lambda - \lambda_1)}} d\lambda.$$

Differenziert man nun nach λ_2 , so heben sich zwei Terme fort und es bleibt

$$(56) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_2} = -(\lambda_2 - \lambda_1) \frac{\partial}{\partial \lambda_2} \oint \frac{\lambda d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}}.$$

Würde man das Integral direkt nach λ_2 differenzieren, so erhielte man ein Integral, welches ∞ wird, solange man mit dem Integrationsweg im reellen bleibt. Um dies zu vermeiden, mache man vor der Differentiation die Substitution

$$(57) \quad \lambda = \frac{\lambda_2 + \lambda_1}{2} - \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{2} \cos \varphi.$$

Läuft φ von 0 bis 2π , so läuft λ von λ_1 bis λ_2 und wieder zurück bis λ_1 , und außerdem wird einfach

$$(57a) \quad \frac{d\lambda}{\sqrt{(\lambda_2 - \lambda)(\lambda - \lambda_1)}} = d\varphi.$$

Infolgedessen wird

$$(58) \quad \oint \frac{\lambda d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} = \int_0^{2\pi} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - 1}} d\varphi,$$

worin für λ der Ausdruck (57) eingesetzt zu denken ist. Man erhält nunmehr

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \lambda_2} \oint \frac{\lambda d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} &= \int_0^{2\pi} \frac{d}{d\lambda} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - 1}} \cdot \frac{1}{2} (1 - \cos \varphi) d\varphi \\ &= \int_0^{2\pi} \frac{d}{d\lambda} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - 1}} \cdot \sin^2 \frac{\varphi}{2} d\varphi. \end{aligned}$$

Nun ist

$$\frac{d}{d\lambda} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - 1}} = \frac{1}{\sqrt{\lambda^2 - 1}} - \frac{\lambda^2}{(\lambda^2 - 1)^{3/2}} = -\frac{1}{(\lambda^2 - 1)^{3/2}},$$

also wird

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_2} \oint \frac{\lambda d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} = - \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \frac{\varphi}{2}}{(\lambda^2 - 1)^{3/2}} d\varphi.$$

In (56) eingesetzt, gibt dies endlich

$$(59) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_2} = +(\lambda_2 - \lambda_1) \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \frac{\varphi}{2} d\varphi}{(\lambda^2 - 1)^{3/2}}$$

und dies ist in der Tat positiv. Hiermit ist unsere Behauptung im vollen Umfang bewiesen.

Zusammenfassend können wir also sagen: Die ebenen Gleichgewichtsbahnen (für die $p_\varphi = 0$ ist) kommen nicht in Betracht; teils, weil sie instabil sind (Pendelbahnen), teils, weil sie dem Kern bzw. den Kernen beliebig nahe kommen (Satelliten- und Lemniskatenbahnen).

b) Räumliche Bahnen.

1. *Unsymmetrische und symmetrische Bahnen.* Rein anschauungsmäßig könnte man zunächst vielleicht erwarten, daß für die unsymmetrischen Bahnen die Kerne niemals im Gleichgewicht sein können. Man kann jedoch leicht einsehen, daß dies doch möglich ist. Wie früher erwähnt wurde, gibt es unter den Satellitenbahnen Gleichgewichtsbahnen. Erteilt man diesen einen unendlich kleinen Drehimpuls p_φ um die z -Achse, so gehen sie in unsymmetrische Bahnen über. Eine einfache Überlegung zeigt ferner, daß dieser Übergang stetig ist. Aus Stetigkeitsgründen folgt daher, daß es wenigstens für relativ zu J_1, J_2 kleines p_φ auch unter den räumlichen unsymmetrischen Bahnen Gleichgewichtsbahnen geben muß. Es möge noch erwähnt werden, daß unter den unsymmetrischen Gleichgewichtsbahnen keine Kreisbahnen vorkommen. Da wir aber hiervon später keinen Gebrauch machen werden, wollen wir hier den Beweis dafür nicht ausführlich entwickeln. Was die symmetrischen Gleichgewichtsbahnen betrifft, die sich als besonders wichtig erweisen werden, so werden wir später (§ 10) die Dimensionen und die Energie der speziellen Bahn mit den Quantenzahlen (0, 1, 1) numerisch berechnen. Über die Stabilität dieser Bahnen vgl. § 9.

1) Ebenso findet man

$$(59a) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_1} = -(\lambda_2 - \lambda_1) \int_0^{2\pi} \frac{\cos^2 \frac{\varphi}{2} d\varphi}{(\lambda^2 - 1)^{3/2}},$$

jedoch haben wir es nicht nötig, hiervon weiter Gebrauch zu machen.

2. *Bahnen der Mittelebene.* Es ist hier μ dauernd gleich Null, daher $x_1 = 0$ und nach (35) auch $\lambda_4 = 0$. Dies in (38) und (39) eingesetzt, gibt

$$(60) \quad A = \frac{(\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1)}{1 + \lambda_1 \lambda_2},$$

$$(61) \quad \lambda_3 = -\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{1 + \lambda_1 \lambda_2}$$

und nach (41), (42)

$$(62) \quad x_2 = \frac{1 + \lambda_1 \lambda_2 - (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1)}{1 + \lambda_1 \lambda_2},$$

$$(63) \quad B = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2) \lambda_1 \lambda_2}{1 + \lambda_1 \lambda_2}.$$

Die Gleichgewichtsbedingung ist hier bequemer in der Form (30) als in der Form (29) und wird wegen $\mu = 0$ einfach:

$$-\frac{2}{\lambda^3} + \frac{1}{2} = 0$$

oder

$$(64) \quad \frac{1}{\lambda^3} = \frac{1}{4},$$

d. h. nach (28), worin die Integrale über μ hier einfach gestrichen werden können:

$$(64a) \quad \oint \frac{d\lambda}{\lambda \sqrt{F(\lambda)}} = \frac{1}{4} \oint \frac{\lambda^3 d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}}.$$

Über die Diskussion dieser Gleichgewichtsbedingung im Hinblick auf die Stabilität der Bahnen der Mittelebene vgl. den folgenden Paragraphen.

Wir wollen nun noch die *Kreisbahnen* $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2 = \text{const}$ genauer untersuchen. Sie bilden ein einfaches Beispiel für den Enveloppensatz des § 4. Wir berechnen zunächst die Energie W einer Kreisbahn, die vorderhand nicht eine Gleichgewichtsbahn zu sein braucht, als Funktion des Kernabstandes c und des Phasenintegrals J_3 . Doch führen wir statt c und J_3 lieber die dimensionslosen Größen $\gamma = c/a_1$ (a_1 = Radius der innersten Bahn des H-Atoms) und $n_3 = J_3/h$ als Variable ein. Aus (47), (48), welche Relationen auch für Nichtgleichgewichtsbahnen gültig sind, erhält man sofort, indem man für A und B die für den Fall $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2$ aus (60) und (63) folgenden Größen substituiert:

$$(65) \quad \gamma = n_3^2 \frac{\lambda^3}{2(\lambda^3 - 1)^2}, \quad -\frac{W}{Kh} = \frac{1}{\gamma} \left[\frac{2(1 + \lambda^3)}{\lambda^3} - 1 \right].$$

Denken wir uns λ eliminiert, so ergibt dies W als Funktion von γ und n_3 ; in einer W, n_3 -Ebene (wobei für unseren Zweck n_3 als *kontinuierlich* veränderlich und nicht notwendig ganzzahlig zu denken ist) entspricht dem eine Kurvenschar $W=f(n_3)$ mit γ als Parameter. Für die Gleichgewichtsbahnen folgt aus (64) sofort

$$(66) \quad \lambda = \sqrt[3]{4} = 1,5874,$$

was in (65) eingesetzt,

$$(67) \quad \left\{ \begin{aligned} \gamma &= \frac{2}{(\sqrt[3]{16} - 1)^2} n_3^3 = 0,866 n_3^3, \\ -\frac{W}{Rh} &= \frac{(\sqrt[3]{16} - 1)^3}{4} \frac{1}{n_3^2} = \frac{0,878}{n_3^2} \end{aligned} \right.$$

ergibt. Nach dem Theorem des § 4 muß nun die Kurve (67), die W als Funktion von n_3 angibt, die Envelope der erwähnten Kurvenschar (65) sein. Man rechnet auch leicht nach, daß dies in der Tat der Fall ist. Wir veranschaulichen dies durch die folgende Fig. 7, in der n_3 als Abszisse, W/Rh als Ordinate aufgetragen ist. Es sind in ihr eingezeichnet erstens 3 Kurven der Schar (65), welche den Parameterwerten $\gamma = \frac{1}{2}, 1$ und $\frac{3}{2}$ entsprechen und zweitens die einhüllende Kurve (67). Die Kurven sind alle konkav nach unten gekrümmt, die Envelope jedoch stärker als die eingehüllten Kurven. Es ist ferner der monotone Anstieg aller vier Kurven zu beachten, der nach Theorem (2) vorhanden sein muß.

Aus diesem Theorem läßt sich sofort die wichtige Folgerung ziehen, daß die *einquantige Kreisbahn* von allen Bahnen der

1) Diese Relationen sind auch durch ganz elementare Überlegungen ermittelbar und wohl bekannt. Vgl. z. B. A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, 2. Aufl., Zusatz 11, wo insbesondere Dimensionen und Energie der einquantigen Kreisbahn berechnet werden.

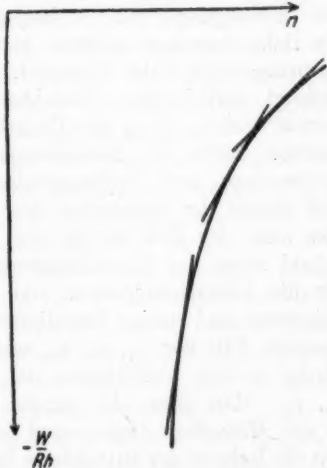


Fig. 7.

Mittelebene die kleinste Energie hat [nämlich nach (67) die Energie $-0,88 R h$]. Wir werden später sehen, daß sie auch eine kleinere Energie hat als alle symmetrischen Quantenbahnen (§ 10). Sie wird sich jedoch als dynamisch instabil erweisen (vgl. den folgenden Paragraphen).

§ 8. Die Stabilität der Bahn des Elektrons bei festen Kernen.

Nachdem wir die wichtigsten geometrischen Eigenschaften der Gleichgewichtsbahnen ermittelt haben, müssen wir nun an die Untersuchung ihrer Stabilität (im Sinne des § 2) gehen. Diese erfolgt nach verschiedenen Methoden, je nachdem bei den Variationen der mechanischen Anfangsbedingungen auch die Anfangslagen und Anfangsgeschwindigkeiten der Kerne variiert werden oder nicht. Es sollen zunächst die Kerne fest bleiben und bloß gefragt werden, ob bei beliebiger Variation der Anfangslage und Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons die Bahn desselben in ihrem ganzen geometrischen Verlauf der ursprünglichen Bahn unendlich benachbart bleibt. Wegen des bedingt periodischen Charakters der Bahn läuft die Frage darauf hinaus, ob in der Umgebung einer bestimmten mechanischen Bahn die *Librationsgrenzen stetige Funktionen von Anfangslage und Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons* sind. Auf Grund der Ergebnisse des § 6 ist leicht einzusehen, daß dies stets der Fall ist für die Librationsgrenzen von λ und, sobald keine der Librationsgrenzen x_1, x_2 verschwindet, auch für die Librationsgrenzen von μ . Denn die Wurzeln eines Polynoms sind stetige Funktionen seiner Koeffizienten, d. h. in unserem Fall von a_1, a_2, a_3 , und diese Größen sind ihrerseits wieder stetige Funktionen der Anfangswerte von $\lambda, \mu, p_1, p_\mu, p_\varphi$. Man kann also sagen: *Diejenigen Bahnen, die nicht in der Mittelebene liegen, sind bei festgehaltenen Kernen stabil.* Für die Bahnen der Mittelebene kann jedoch die eine Librationsgrenze von der einen Wurzel der Gleichung $G(\mu^2) = 0$ zur anderen umsnappen und infolgedessen sind für diesen Fall besondere Überlegungen erforderlich, denen wir uns nun zuwenden.

Es sei also $x_1 = 0$ und zunächst werde angenommen

a) $x_2 \leq 0$.

Bei unendlich kleiner Änderung der Anfangsbedingungen nehmen die Wurzeln von $G(x) = 0$ die Werte an

$$+ \varepsilon, x_2 + \delta$$

(ε, δ unendlich klein, $\varepsilon > 0$). Denn es können nach § 6 bei reellem p_μ nicht beide Wurzeln negativ sein. Nach dem dort Gesagten pendelt in diesem Fall die Koordinate μ zwischen $-\sqrt{\varepsilon}$ und $+\sqrt{\varepsilon}$ (bzw. bei $x_2 = 0$, $\delta > 0$ zwischen $+\sqrt{\varepsilon}$ und $+\sqrt{\delta}$) hin und her, bleibt also auf jeden Fall dem ursprünglichen Wert $\mu = 0$ unendlich benachbart. In diesem Fall ist folglich (bei festgehaltenen Kernen) Stabilität vorhanden.

Wir nehmen nunmehr im Gegenteil an

b) $x_2 > 0$.

Nunmehr nehmen bei unendlich kleiner Änderung der Anfangsbedingungen die Wurzeln von $G(x) = 0$ die Werte an

$$+ \varepsilon, x_2 + \delta,$$

oder

$$- \varepsilon, x_2 + \delta,$$

worin ε und δ wieder unendlich kleine Größen sind und ε positiv ist. Im ersten Fall pendelt μ zwischen $+\sqrt{\varepsilon}$ und $+\sqrt{x_2 + \delta}$ (bzw. $-\sqrt{\varepsilon}$ und $-\sqrt{x_2 + \delta}$) hin und her, im zweiten Fall zwischen $+\sqrt{x_2 + \delta}$ und $-\sqrt{x_2 + \delta}$, entfernt sich also auf jeden Fall um endliche Beträge von dem ursprünglichen Wert $\mu = 0$. Die Bahn ist hier folglich instabil.

Wir fassen zusammen: Für die Frage der Stabilität der Bahnen in der Mittelebene ist der Wert x_2 der zweiten Wurzel der Gleichung $G(x) = 0$ (das heißt des analytischen Ausdruckes von p_μ als Funktion von μ) ausschlaggebend. Ist $x_2 > 0$, so ist die Bahn instabil, indem schon bei einem unendlich kleinen Anstoß senkrecht zur Mittelebene das Elektron sich von dieser um endliche Distanzen entfernt und die Bewegung in eine symmetrische oder unsymmetrische Bahn mit einer der Librationsgrenzen in der Nähe von x_2 umschlägt. Ist dagegen $x_2 \leq 0$, so ist die Bahn wenigstens bei festgehaltenen Kernen stabil.

Drücken wir noch x_2 gemäß (62) durch λ_1 und λ_2 aus, so lauten die Bedingungen für Stabilität und Instabilität so:

$$(68) \quad \begin{cases} \text{für } 1 + \lambda_1 \lambda_2 - (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1) > 0 & \text{Labilität,} \\ \text{für } 1 + \lambda_1 \lambda_2 - (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1) \leq 0 & \text{Stabilität,} \end{cases}$$

was man auch schreiben kann:

$$(68a) \quad \begin{cases} \text{für } (\lambda_2 - \lambda_1)^2 + \lambda_1 \lambda_2 (3 - \lambda_1 \lambda_2) > 0 & \text{Labilität,} \\ \text{für } (\lambda_2 - \lambda_1)^2 + \lambda_1 \lambda_2 (3 - \lambda_1 \lambda_2) \leq 0 & \text{Stabilität.} \end{cases}$$

Für den Spezialfall der Kreisbahnen ($\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$) folgt daraus einfach:

$$(68b) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{für } \lambda^2 < 3 & \text{Labilität, } ^1) \\ \text{für } \lambda^2 \geq 3 & \text{Stabilität.} \end{array} \right.$$

Es fragt sich nun, zu welchem Stabilitätstypus die Gleichgewichtsbahnen gehören. Bei den Kreisbahnen läßt sich dies sofort entscheiden. Nach (66) ist hier $\lambda = \sqrt[3]{4}$, also $\lambda^2 = \sqrt[3]{16} < 3$. Die Kreisbahnen der Mittelebene, bei denen die Kerne im Gleichgewicht sind, sind instabil gegenüber einem Anstoß des Elektrons senkrecht zur Mittelebene. Zur Beantwortung der Frage bei den nicht-kreisförmigen Gleichgewichtsbahnen ($\lambda_1 \neq \lambda_2$) müssen wir die Gleichgewichtsbedingung (64a) heranziehen. Man sieht aus ihr sofort, daß für $\lambda_1 \neq \lambda_2$, $\lambda_1 < \sqrt[3]{4}$, $\lambda_2 > \sqrt[3]{4}$ sein muß. Um die genauere funktionale Abhängigkeit der Größe λ_2 von λ_1 zu ermitteln, haben wir die Gleichung (64a) für verschiedene Werte von λ_1 numerisch aufgelöst. Es ist hierzu nötig, die in (64a) vorkommenden elliptischen Integrale auf die Normalform zu transformieren.

Diese von Legendre²⁾ genau tabulierten Funktionen sind

$$(69) \quad \left\{ \begin{array}{l} F(k, \varphi) = \int_0^\varphi \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi}} = \int_0^x \frac{dz}{\sqrt{(1 - z^2)(1 - k^2 z^2)}}, \\ E(k, \varphi) = \int_0^\varphi \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi} d\varphi = \int_0^x \frac{\sqrt{1 - k^2 z^2}}{\sqrt{1 - z^2}} dz, \\ (x = \sin \varphi, \quad 0 \leq k \leq 1), \end{array} \right.$$

1) Diese Bedingungen, sowie die Instabilität der Kreisbahnen von H_2^+ finden sich, durch elementare Betrachtungen abgeleitet, schon in einer älteren Arbeit von N. Bohr im Phil. Mag. 26. S. 857. 1913 [Deutsche Ausgabe der gesammelten Abhandlungen über Atombau, S. 55 und 61]. Dort findet sich auch die Verallgemeinerung der Stabilitätsbedingung, wenn die Ladung des Kerns nicht gleich e , sondern Ze gesetzt wird. Die Bedingung (68b) bleibt dann bestehen, aber λ wird statt $\sqrt[3]{4}$ gleich $\sqrt[3]{4/Z}$. Stabilität der Kreisbahn ist vorhanden für

$$\left(\frac{4}{Z}\right)^{2/3} \geq 3, \quad Z \leq \frac{4}{3\sqrt{3}} = \frac{4}{9}\sqrt{3}, \quad \text{d. h. } Z \leq 0,77.$$

Dieses Resultat ist zwar praktisch bedeutungslos, da in Wirklichkeit Z natürlich nur die Werte 1, 2, 3, ... annehmen kann, mag aber vom theoretisch-mechanischen Standpunkt von Interesse sein.

2) A. M. Legendre, *Traité des fonctions elliptiques*, Bd. 2, Paris 1826. Vgl. auch die weniger genauen Tafeln bei Jahnke-Emde, *Funktionentafeln*.

ferner führen wir noch für die vollständigen Integrale die übliche Bezeichnung ein

$$(70) \quad K(k) = F(k, \pi/2), \quad E(k) = E(k, \pi/2).$$

Außerdem treten bei der Reduktion auf die Normalform Integrale von der Form auf

$$(71) \quad \Pi_j(n, k) = \int_0^1 \frac{1}{(1 - n z^2)^j} \frac{dz}{\sqrt{(1 - z^2)(1 - k^2 z^2)}} \quad (j = \pm 1, 2, \dots).$$

Sie lassen sich alle durch partielle Integration und Umformungen auf $E(k)$, $K(k)$ und das vollständige Integral dritter Gattung $\Pi_1(n, k)$ zurückführen.¹⁾ Z. B. wird

$$(72) \quad \left\{ \begin{aligned} \Pi_2 &= \frac{(n - 2k^2)(2 - n) + k^2}{2(1 - n)(n - k^2)} \Pi_1 + \frac{n}{2(1 - n)(n - k^2)} E \\ &\quad - \frac{1}{2(1 - n)} K, \end{aligned} \right.$$

$$(73) \quad \Pi_{-1} = \frac{n}{k^2} E - \frac{n - k^2}{k^2} K.$$

Das vollständige Integral dritter Gattung Π_1 läßt sich (im Gegensatz zum unvollständigen Integral dritter Gattung) seinerseits wieder auf die unvollständigen Integrale erster und zweiter Gattung zurückführen. Für unsern Fall $0 < k^2 < n < 1$ lauten die Reduktionsformeln folgendermaßen. Man definiere einen Hilfswinkel β und den zu k komplementären Modul k' durch

$$(74) \quad \sin^2 \beta = \frac{1 - \frac{k^2}{n}}{1 - k^2}, \quad k' = \sqrt{1 - k^2}, \quad (0 < k^2 < n < 1),$$

dann gilt

$$(75) \quad \Pi_1 = \frac{\sqrt{\frac{k^2}{n}}}{k'^2 \sin \beta \cos \beta} \{E(k', \beta) K(k) - F(k', \beta) [K(k) - E(k)]\}.$$

Die Reduktion der in (64a) vorkommenden Integrale auf die Normalform kann nach dem üblichen Schema vorgenommen werden. In unserem Fall führt die Substitution zum Ziel:

$$(76) \quad \lambda = \frac{\lambda_1}{1 - n z^2}, \quad n = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_2} = 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \quad k^2 = \frac{|\lambda_3|}{\lambda_1 + |\lambda_3|} n.$$

1) Über die Herleitung der folgenden Formeln vgl. man z. B. H. Durège, *Lehrbuch der elliptischen Funktionen*.

Die Gleichgewichtsbedingung (64a) nimmt dann schließlich die für die numerische Rechnung geeignete Form an:

$$(77) \left\{ \frac{\lambda_1^3}{8(1-n)} \frac{(n-2k^2)(2-n)+k^2}{n-k^2} \Pi_1 - \left[\frac{n}{k^2} E(k) - \frac{n-k^2}{k^2} K(k) \right] \left[1 - \frac{k^2}{n-k^2} \frac{\lambda_1^3}{8(1-n)} \right] \right\} = 0,$$

worin also Π_1 auf Grund von (75) zu berechnen ist.

Wir wollen hier nur das Resultat der numerischen Rechnung angeben. Es zeigt sich, daß das Produkt $\lambda_1 \lambda_2$ nur um wenige Prozente seines Wertes $\sqrt[3]{16} = 2,52$, den es für $\lambda_1 = \lambda_2 = \sqrt[3]{4}$ annimmt, schwankt, wenn λ_1 von 1 bis $\sqrt[3]{4} = 1,5874$ variiert. *Es bleibt also stets $\lambda_1 \lambda_2 < 3$ und nach (68a) folgt daraus, daß alle Gleichgewichtsbahnen der Mittelebene instabil sind, wir also nicht erwarten dürfen, daß sie in Wirklichkeit vorkommen.*

Wir können aus der Gültigkeit der ersten Gleichung (68a) oder (68) auch noch einen anderen Schluß ziehen, der für das Modell des H_2^+ von der größten Wichtigkeit ist. Nach dem am Ende des § 6 Gesagten [vgl. (43'), (44')] sind nur diejenigen Bahnen der Mittelebene von den nicht in der Mittelebene liegenden Bahnen aus durch stetigen Übergang erreichbar, für welche die zweite Gleichung (68) gilt, was also für die Gleichgewichtsbahnen nie der Fall ist. Dies besagt aber: *Die Gleichgewichtsbahnen, die nicht in der Mittelebene liegen, hängen mit den Gleichgewichtsbahnen der Mittelebene nicht stetig zusammen.* Damit ist, um es noch genauer auszudrücken, folgendes gemeint. Geht man z. B. von einer symmetrischen Bahn aus und versucht durch stetige Änderung der Anfangsbedingungen, wobei aber die Gleichgewichtsbedingung für die Kerne stets erfüllt bleiben soll, die Bahn in die Mittelebene überzuführen, indem man die Librationsgrenze $\sqrt{x_1}$ von μ zu verkleinern sucht, so kommt schon, bevor die Mittelebene erreicht ist, bei von Null verschiedenem Wert von x_1 ein Augenblick, wo das Elektron nicht mehr genug Geschwindigkeit hat, um über die Mittelebene hinwegzukommen, und die Bahn in der Mitte sozusagen abreißt und in eine unsymmetrische Bahn umschlägt, die vorerst noch keine Gleichgewichtsbahn ist. Entsprechendes gilt, wenn man von einer unsymmetrischen Bahn ausgeht. Wir können also sagen, daß die symmetrischen,

die unsymmetrischen Gleichgewichtsbahnen und die der Mittelebene getrennte Klassen von mechanischen Bahnen bilden.

Nun hat Bohr neuerdings¹⁾ aus dem Korrespondenzprinzip den Schluß gezogen, daß mit Ausstrahlung verbundene Quantensprünge nur zwischen mechanischen Bahnen derselben Klasse möglich sind. Wir müssen also annehmen, daß beim H_2^+ keine Übergänge zwischen Bahnen, die verschiedenen der erwähnten Klassen angehören, möglich sind. Über die Folgerungen für das H_2^+ -Modell vgl. § 11.

§ 9. Die Stabilität des Kerngleichgewichts.

Viel schwieriger als die Stabilität der Bahn des Elektrons bei festen Kernen ist die des Kerngleichgewichtes zu ermitteln, da die mechanischen Bahnen unseres Systems, wenn man die Kerne nicht mehr als ruhend annimmt, nicht mehr exakt, sondern nur durch störungstheoretische Näherungsverfahren berechenbar sind.

Wir bemerken zunächst, daß wir nur solche Variationen der Anfangsbedingungen zu betrachten brauchen, bei denen die Verrückungen der beiden Kerne sowie die unendlich kleinen Anfangsgeschwindigkeiten, die ihnen erteilt werden, dem Betrag nach gleich und von entgegengesetzter Richtung sind. Denn die parallelen Änderungen der Anfangslagen und -geschwindigkeiten der Kerne können infolge des Schwerpunktsatzes stets auf Verrückungen der Elektronen bei festen Kernen zurückgeführt werden. Die erstgenannten Variationen lassen sich wieder zusammensetzen aus solchen, wo die Verrückungen und der Anstoß der Kerne senkrecht zu ihrer Verbindungslinie erfolgt und solchen, wo er in der Verbindungslinie erfolgt. Die ersteren entsprechen den zwei Freiheitsgraden der Wärmerotation und dürften kaum zu einer Instabilität Anlaß geben, da die Bewegung des Molekülions in diesem Fall wahrscheinlich in erster Näherung wie die eines starren Kreisels verläuft. Wir wollen sie hier nicht weiter untersuchen, hoffen aber bei anderer Gelegenheit im Zusammenhang mit allge-

1) N. Bohr, Atomernes Bygning og Stoffernes fysiske og kemiske Egenskaber, Kopenhagen 1922. [Anm. b. d. Korrektur: Die Arbeit ist inzwischen in deutscher Übersetzung erschienen in Zeitschr. f. Phys. 9. S. 1 bis 67. 1922.] Dem Verfasser war dieses Prinzip schon vor dem Erscheinen dieser Arbeit aus dem Schreibmaschinenabzug eines für den Solvaykongreß von 1921 bestimmten Vortrages von Bohr bekannt geworden.

meinen Problemen der Quantelung gestörter mechanischer Systeme darauf noch zurückzukommen.

Betrachten wir also entgegengesetzt gleiche Verrückungen bzw. Anstöße der Kerne in ihrer Verbindungslinie. Da die auf die Kerne wirkenden Kräfte nicht in jedem Zeitmoment, sondern nur im Zeitmittel im Gleichgewicht sind, werden die Kerne stets kleine Schwingungen vollführen, deren Perioden mit denen des Elektrons in seiner Bahn übereinstimmen, deren Amplituden aber wegen der großen Masse der Kerne sehr klein sein werden. Außer diesem schwachen, kurzperiodischen Zittern der Kerne treten aber bei den in Rede stehenden Anstößen noch andere Bewegungen der Kerne auf, die daher rühren, daß für die veränderten Werte von c die auf die Kerne wirkenden Kräfte auch im Zeitmittel nicht mehr im Gleichgewicht sind. Es können hier zwei Fälle eintreten. Entweder die Kerne bewegen sich auch bei beliebig kleinem Anstoß um endliche Strecken in der Richtung des ursprünglichen Anstoßes bzw. entfernen sich sogar im Laufe der Zeit unendlich weit voneinander. Dann ist das Kerngleichgewicht instabil. Oder die Kerne vollführen kleine Schwingungen um ihre ursprünglichen Gleichgewichtslagen mit Frequenzen, die im Ultraroten liegen, also klein sind gegenüber den Frequenzen des Elektrons in seiner Bahn. Es sind dies die aus der Theorie der Bandenspektren so wohlbekannten Kernschwingungen. In diesem Falle ist das Kerngleichgewicht stabil.

Wann tritt nun der eine und wann der andere Fall ein? Um dies zu entscheiden, denken wir uns die Bewegung unseres mechanischen Systems im Sinne der Störungstheorie nach der Methode der Variation der Konstanten beschrieben. Die bei unendlich großer Kernmasse konstanten Parameter c , a_1 , a_2 , a_3 oder c , J_1 , J_2 , J_3 werden jetzt zeitlich variabel. Wir interessieren uns nur für die langsamen Störungen, d. h., wir denken uns die Bewegung des Systems stets gemittelt über viele Perioden der Elektronenfrequenzen, aber über eine Zeit, die noch klein ist gegenüber der Periode der Kernschwingung. In dieser ersten Näherung kann der Prozeß der Veränderung des Kernabstandes c als ein *adiabatischer* betrachtet werden, wobei bekanntlich die Größen J_1 , J_2 , J_3 unverändert bleiben. Hierdurch ist die Veränderung der Bahn des Elektrons, die mit der Kernschwingung parallel geht, bestimmt. Die Bewegungs-

gleichung für die Kerne lautet dann in dieser Näherung einfach

$$(78) \quad M\ddot{c} = - \left(\frac{\partial H}{\partial c} \right)_J.$$

H ist hierin als Funktion von J_1, J_2, J_3 und c zu denken, so wie sie sich beim Problem der zwei festen Zentren ergibt. Der Kernabstand c erscheint in dieser Gleichung als die einzige zeitlich veränderliche Größe. Wir bemerken noch, daß sich zur Berechnung der Kernschwingung und ihrer Rückwirkung auf das Elektron ein sukzessives Näherungsverfahren angeben läßt, bei dem die adiabatische Behandlung nur als erster Schritt erscheint, auf dessen Einzelheiten wir aber hier nicht eingehen wollen. Die Größenordnung des dabei gemachten Fehlers ergibt als gleich der des Quotienten aus Kernschwingungsfrequenz und Elektronenfrequenz, unabhängig von der Größe der Schwingungsamplitude, das ist, wie z. B. aus der Gittertheorie bekannt ist, von der Ordnung $\sqrt{m/M}$. Es ist dabei vorausgesetzt, daß die aus (78) folgende Bewegung überhaupt periodisch und nicht aperiodisch ist. Wann dies der Fall ist, ergibt sich sofort, wenn man die Bewegung in der Nähe der Gleichgewichtslage c_0 , für die $\partial H / \partial c = 0$ ist, betrachtet. Setzt man $\delta c = c - c_0$, so wird

$$\frac{\partial H}{\partial c} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial c^2} \right)_0 \cdot \delta c,$$

also hat man

$$(79) \quad \begin{cases} \text{für } \left(\frac{\partial^2 H}{\partial c^2} \right)_J > 0 \text{ Stabilität, Bewegung periodisch,} \\ \text{für } \left(\frac{\partial^2 H}{\partial c^2} \right)_J \leq 0 \text{ Labilität, Bewegung aperiodisch.} \end{cases}$$

Die zweiten Differentialquotienten beziehen sich hier auf den Wert c der zu J_1, J_2, J_3 gehörigen Gleichgewichtsbahn. Die Stabilitätsbedingung (79) sagt nichts anderes aus, als daß bei adiabatischer Annäherung der Kerne ausgehend von der Gleichgewichtslage im ganzen eine Abstoßung zwischen ihnen resultieren soll, umgekehrt beim adiabatischen Auseinanderziehen eine Anziehung. Sie gestattet ferner eine einfache geometrische Interpretation, wenn man an die in § 4 eingeführte und in § 7 durch ein Beispiel erläuterte Kurvenschar in der H - J -Ebene und ihre Enveloppe anknüpft. Sie besagt nämlich, wie leicht

einzusehen ist, daß im H - J -Diagramm (vgl. Fig. 7) bei Stabilität die eingehüllten Kurven über der Enveloppe liegen (wie in Fig. 7), im labilen Fall dagegen darunter. Die Kernschwingungsfrequenz ω bei unendlich kleinen Amplituden ist im stabilen Fall gegeben durch

$$(80) \quad M\omega^2 = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial c^2} \right)_J.$$

Es bleibt nun noch zu untersuchen, welche der Gleichungen (79) bei den verschiedenen Klassen von Gleichgewichtsbahnen zu Recht besteht. Im wesentlichen kommt dies darauf hinaus, den Differentialquotient der in die Gleichgewichtsbedingung (29a) eingehenden Ausdrücke nach dem Kernabstand c bei konstanten J_1, J_2, J_3 zu bilden. Da die Differentiation nicht bei konstanten a_1, a_2, a_3 , sondern bei konstanten J_1, J_2, J_3 vorzunehmen ist, führt sie zu sehr langen und komplizierten Ausdrücken und es ist uns leider nicht gelungen, allgemein zu entscheiden, ob sie positiv sind oder nicht. Es gibt jedoch eine mehr indirekte Methode, welche gestattet, die Stabilität des Kerngleichgewichtes bei der symmetrischen Klasse nachzuweisen, bei der unsymmetrischen Klasse allerdings nicht zum Ziel führt. (Die Bahnen der Mittelebene sind ohnedies bereits als in anderer Hinsicht instabil nachgewiesen worden. Das hier betrachtete Kerngleichgewicht ist bei ihnen übrigens stabil.) Fassen wir also die symmetrische Klasse ins Auge und denken wir uns eine Gleichgewichtsbahn gegeben. Denken wir uns ferner für die zugehörigen Werte von J_1, J_2, J_3 die Energie H als Funktion von c als Kurve aufgezeichnet. Dann fragt es sich, ob die Stelle $\partial H / \partial c = 0$ ein wirkliches Minimum ist. Wir machen nun von der Bemerkung Gebrauch, daß für $c = 0$, H den Wert $+\infty$ annimmt. Denn bei der symmetrischen Klasse geht für $c = 0$ die Bahn des Elektrons in eine Bahn des ionisierten Heliums über, die kinetische Energie des Elektrons und die potentielle Energie zwischen Elektron und Kernen bleiben endlich, die potentielle Energie zwischen den Kernen selbst aber wird $+\infty$. Nehmen wir erstens an, daß die vorgegebene Bahn die *einzige* Gleichgewichtsbahn ist, die zu den gegebenen Werten von J_1, J_2, J_3 gehört. Dann hat die in Rede stehende Kurve höchstens dies eine Extremum und dies kann bestimmt kein Maximum sein, da der Wert von H an dieser Stelle kleiner ist als der bei $c = 0$.

Das Extremum ist also ein Minimum.¹⁾ Hat die Kurve mehrere Extrema, würde es also innerhalb einer Klasse mehrere Gleichgewichtsbahnen mit denselben Quantenzahlen geben, so muß jedenfalls für die Gleichgewichtsbahn mit dem kleinsten Wert von c die Kurve ein Minimum haben, da sonst ein Widerspruch zum Wert $H = +\infty$ bei $c = 0$ auftreten würde. Es scheint uns jedoch außerordentlich unwahrscheinlich, daß es innerhalb einer Klasse mehrere Gleichgewichtsbahnen mit denselben Quantenzahlen gibt. Für diejenigen Bahnen der symmetrischen Klasse, für welche die Quantenzahl $n_1 = 0$ ist, und bei denen infolgedessen die Koordinate λ konstant bleibt, gibt es in der Tat, wie im folgenden Paragraphen durch numerische Rechnung gezeigt wird, zu gegebenen Werten von n_2 und n_3 nicht mehr als eine Gleichgewichtsbahn. Im allgemeinen Fall ist es uns jedoch nicht gelungen, den mathematischen Beweis dafür zu erbringen, daß es mehr als eine Gleichgewichtsbahn mit denselben Quantenzahlen innerhalb einer bestimmten Klasse nicht geben kann. Wir fassen zusammen: *Von den Gleichgewichtsbahnen der symmetrischen Klasse, die zu bestimmten Quantenzahlen gehören, ist mindestens eine stabil in bezug auf das Kerngleichgewicht.* Über die unsymmetrische Klasse können wir nichts Bestimmtes aussagen. Wir vermuten jedoch, daß hier das Kerngleichgewicht instabil ist.

§ 10. Energie und Dimensionen der Bahn kleinster Energie der symmetrischen Klasse.

Wir müssen nun die Frage beantworten, welche Bahnen Dauerzuständen des H_2^+ entsprechen, von denen aus keine Übergänge unter Ausstrahlung zu anderen Quantenzuständen möglich sind. Da nach § 8 Übergänge zwischen Bahnen verschiedener Klassen nicht stattfinden können und die Bahnen der Mittelebene instabil sind, haben wir einfach die stabile Bahn kleinster Energie der symmetrischen Klasse und die stabile Bahn kleinster Energie der unsymmetrischen Klasse aufzusuchen. Da von der letztgenannten Klasse die Existenz von stabilen Bahnen überhaupt nicht erwiesen ist, beschränken

1) Den Fall des Wendepunktes $\partial^2 H / \partial c^2 = 0$ bei $\partial H / \partial c = 0$ können wir als singulären Sonderfall beiseite lassen. Denn daß $\partial H / \partial c = 0$ nicht für alle Werte von J_1, J_2, J_3 identisch $\partial^2 H / \partial c^2 = 0$ nach sich zieht, kann durch direkte Rechnung leicht eingesehen werden.

wir uns darauf, die erstgenannte Bahn zu berechnen, wobei also die Möglichkeit eines zweiten, zur unsymmetrischen Klasse gehörenden Dauerzustandes des H_2^+ offen bleibt.

Das Theorem (2) des § 4 gestattet uns nun sofort, die Quantenzahlen der Bahn kleinster Energie der symmetrischen Klasse anzugeben. Es besagt nämlich, daß die gesuchte Bahn diejenige ist, bei denen die Quantenzahlen die kleinstmöglichen Werte haben. Nun ist der kleinstmögliche Wert der azimuthalen Quantenzahl n_3 gleich 1, da ja $n_3 = 0$ zu den im § 7 ausgeschlossenen ebenen Bahnen führt; ebenso ist auch der kleinstmögliche Wert der zur Koordinate μ gehörenden Quantenzahl n_2 gleich 1, da aus $n_2 = 0$ $\mu = \text{const}$ folgen würde, was bei den Bahnen der symmetrischen Klasse schon aus rein kinematischen Gründen nicht möglich ist. *Die Bahn kleinster Energie der symmetrischen Klasse hat also die Quantenzahlen 0, 1, 1.* Aus $n_1 = 0$ folgt $\lambda = \text{const}$, die Bahn liegt speziell stets auf einem Rotationsellipsoid. Energie und Dimensionen dieser Bahn sollen nun berechnet werden.

Wir gehen dabei ganz nach den Vorschriften des § 7 vor und berücksichtigen noch die Vereinfachungen, die infolge von $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda = \text{const}$ entstehen. Als Unbekannte wählen wir λ und x_1 . Sind diese gefunden, so ergeben sich Dimensionen und Energie der Bahn nach § 7 aus (47), (48). Aus (41), (36) und (42) folgen x_2 , A und B als Funktionen von λ und x_1 (mit Rücksicht darauf, daß x_2 bei der symmetrischen Klasse negativ ist):

$$(81) \quad 1 + |x_2| = 1 - x_2 = \frac{(\lambda^2 - 1)^2 (\lambda^2 + x_1)}{(1 - x_1) \lambda^2 (1 + \lambda^2) + (\lambda^2 - 1)^2 x_1}$$

oder, was für die numerische Rechnung zuweilen bequemer ist,

$$(81a) \quad 1 - x_1 = \frac{(\lambda^2 - 1)^2 (\lambda^2 - |x_2|)}{(1 + |x_2|) \lambda^2 (1 + \lambda^2) - (\lambda^2 - 1)^2 |x_2|}$$

und

$$(82) \quad A = (1 - x_1)(1 + |x_2|), \quad B = \frac{2(\lambda^4 + x_1 |x_2|)}{\lambda(1 + \lambda^2)}.$$

Die Größen λ und x_1 sind nach § 7, (29a) und (45) bestimmt durch die Gleichungen

$$(83) \quad \oint \frac{d\mu}{V(x_1 - \mu^2)(|x_2| + \mu^2)} = \frac{8 - B}{4B} \frac{1}{\lambda} \oint \frac{(\lambda^2 - \mu^2) d\mu}{V(x_1 - \mu^2)(|x_2| + \mu^2)}$$

und

$$(84) \quad \frac{J_1}{J_3} = 1;$$

J_2/J_3 ist hierin nach (45) wiedergegeben durch

$$(85) \quad 2\pi \frac{J_2}{J_3} = \frac{1}{\sqrt{A}} \oint \frac{\sqrt{(x_1 - \mu^2)(|x_2| + \mu^2)} d\mu}{1 - \mu^2}.$$

Die in (83) und (85) vorkommenden Integrale müssen nun auf die Normalform transformiert werden (vgl. die in § 8 eingeführten Bezeichnungen). Dies wird in unserem Fall bewirkt durch die Substitution

$$(86) \quad \mu = -\sqrt{x_1} \cos \varphi.$$

Läuft μ von $-\sqrt{x_1}$ bis $+\sqrt{x_1}$ und wieder zurück bis $+\sqrt{x_1}$, so läuft φ von 0 bis 2π . Und wegen

$$\begin{aligned} \frac{d\mu}{\sqrt{x_1 - \mu^2}} &= d\varphi, \quad |x_1| + \mu^2 = (|x_2| + x_1) - x_1 \sin^2 \varphi \\ &= (|x_2| + x_1)(1 - x^2 \sin^2 \varphi) \end{aligned}$$

mit

$$(87) \quad x^2 = \frac{x_1}{|x_2| + x_1}$$

erhält man

$$(88) \quad \frac{d\mu}{\sqrt{(x_1 - \mu^2)(|x_2| + \mu^2)}} = \frac{1}{\sqrt{x_1 + |x_2|}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - x^2 \sin^2 \varphi}}$$

Setzt man dies in (83) ein, indem man noch

$(\lambda^2 + |x_2|) - (|x_2| + \mu^2) = (\lambda^2 + |x_2|) - (x_1 + |x_2|)(1 - x^2 \sin^2 \varphi)$
statt $\lambda^2 - \mu^2$ schreibt, so nimmt diese Gleichung (83) die Form an

$$K(x) = \frac{8-B}{4B} \frac{1}{\lambda} [(\lambda^2 + |x_2|) K(x) - (x_1 + |x_2|) E(x)]$$

oder

$$(I) \quad \left[(\lambda^2 + |x_2|) - \frac{4B\lambda}{8-B} \right] K(x) = (x_1 + |x_2|) E(x).$$

Dies ist also die Gleichgewichtsbedingung für die Kerne.

Den Integranden

$$\frac{(x_1 - \mu^2)(|x_2| + \mu^2)}{1 - \mu^2} \cdot \frac{d\mu}{\sqrt{(x_1 - \mu^2)(|x_2| + \mu^2)}}$$

des in (85) vorkommenden Integrals formen wir zunächst durch Partialbruchzerlegung um. Es ist

$$\begin{aligned} \frac{(x_1 - \mu^2)(|x_2| + \mu^2)}{1 - \mu^2} &= \left[1 - \frac{1-x_1}{1-\mu^2} \right] (|x_2| + \mu^2) = (|x_2| + \mu^2) - \\ &- \frac{1-x_1}{1-\mu^2} [|x_2|(1-\mu^2) + (1+|x_2|)\mu^2] = \\ &= (|x_2| + \mu^2) - (1-x_1)|x_2| - (1-x_1)(1+|x_2|) \frac{\mu^2}{1-\mu^2}. \end{aligned}$$

Infolgedessen nimmt (85) zunächst die Form an

$$(89) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\pi}{2} \frac{J_2}{J_1} &= \frac{(x_1 + |x_2|) E(x) - (1 - x_1) |x_2| K(x)}{\sqrt{A(x_1 + |x_2|)}} - \\ &- \sqrt{\frac{(1 - x_1)(1 + |x_2|)}{x_1 + |x_2|}} x_1 \cdot \int_0^{\pi/2} \frac{\cos^2 \varphi}{1 - x_1 \cos^2 \varphi} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - x^2 \sin^2 \varphi}}. \end{aligned} \right.$$

Indem wir nämlich rechts von 0 bis $\pi/2$ statt von 0 bis 2π integrieren, müssen wir auch links $\pi/2$ statt 2π schreiben.

Das letzte Integral ist von der dritten Gattung. Die Größe n in der Schreibweise des § 8¹⁾, Gl. (71) fällt hier in das Intervall $(0, -\infty)$, die Formel (75), für die n im Intervall $(0, 1)$ vorausgesetzt war, gilt hier also nicht. An deren Stelle tritt hier die Formel

$$(90) \quad \left\{ \int_0^{\pi/2} \frac{\cos^2 \varphi}{1 - \cos^2 \beta \cos^2 \varphi} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - x'^2 \sin^2 \varphi}} = \frac{1}{\sin \beta \cos \beta \sqrt{1 - x'^2 \sin^2 \beta}} \right. \\ \left. \cdot \left\{ \frac{\pi}{2} + F(\beta, x') [K(x) - E(x)] - E(\beta, x') K(x) \right\} \right.$$

x' bedeutet hierin wieder wie in (74) den zu x komplementären Modul $x' = \sqrt{1 - x^2}$. Bei der Anwendung dieser Formel auf das in (89) vorkommende Integral ist demnach zu setzen

$$(91) \quad \cos^2 \beta = x_1, \quad \cos \beta = \sqrt{x_1}$$

und es zeigt sich dann, daß der Faktor vor der Klammer der rechten Seite von (90) sich mit dem Faktor vor dem Integral in (89) gerade aufhebt. Denn man hat mit Rücksicht auf (87)

$$\sin \beta = \sqrt{1 - x_1},$$

$$1 - x'^2 \sin^2 \beta = \frac{(x_1 + |x_2|) - |x_2|(1 - x_1)}{x_1 + |x_2|} = \frac{x_1(1 + |x_2|)}{x_1 + |x_2|},$$

also

$$\frac{1}{\sin \beta \cos \beta \sqrt{1 - x'^2 \sin^2 \beta}} = \frac{\sqrt{x_1 + |x_2|}}{x_1 \sqrt{(1 - x_1)(1 + |x_2|)}}$$

und das ist der reziproke Wert des in (89) stehenden Faktors. Wir erhalten somit als Endresultat

$$(II) \quad \left\{ \frac{\pi}{2} \left(\frac{J_2}{J_1} + 1 \right) = \frac{(x_1 + |x_2|) E(x) - (1 - x_1) |x_2| K(x)}{\sqrt{A(x_1 + |x_2|)}} \right. \\ \left. + F(\beta, x') E(x) - [F(\beta, x') - E(\beta, x')] K(x) \right.$$

1) Man findet sie, indem man $\cos^2 \varphi$ durch $1 - \sin^2 \varphi$ ersetzt, gleich

$$n = - \frac{x_1}{1 - x_1}.$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung (I) für die Kerne und der Forderung (84) $\frac{J_2}{J_3} = 1$ sind nun λ und x_1 wirklich zu berechnen.

Die numerische Auflösung dieser zwei transzendenten Gleichungen mit zwei Unbekannten ist äußerst mühsam und kann nur (mit Benutzung der im § 8 zitierten Legendreschen Tafeln) durch systematisches Probieren geschehen. Die Probe für die Richtigkeit der einmal gefundenen Werte von λ , x_1 ist aber leicht auszuführen, indem man nur diese Werte in (I) und (II) einzusetzen und nachzusehen hat, ob (I) und die Forderung $\frac{J_2}{J_3} = 1$ erfüllt sind. Wir sind so vorgegangen, daß wir zuerst solche Wertepaare von λ und x_1 aufsuchten, welche (I) befriedigen. Auf Grund des Satzes (51) von § 7 braucht dabei λ nur von 1 bis $\sqrt[3]{4} = 1,5874$ variiert zu werden. Das Ergebnis wird durch Tab. 1 dargestellt.

Tabelle 1.

λ	x_1	$ x_2 $	$\alpha = \arcsin x$	x^2	$K(x)$	$E(x)$	B
1	1	0,1019	72° 18'	0,9075	2,6155	1,0986	1,1019
1,1	0,9836	0,1120	71° 21'	0,8977	2,5677	1,1066	1,2951
1,28	0,8668	0,0991	71° 19'	0,8974	2,5662	1,1069	1,6406
1,2820	0,8648	0,0986	71° 21'	0,8977	2,5677	1,1066	1,6444
1,3	0,8459	0,0942	71° 33'	0,8998	2,5778	1,1049	1,6790
1,5	0,5232	0,0068 ¹⁾	83° 30'	0,9872	3,5761 ¹⁾	1,0179	2,0784
$\sqrt[3]{4} = 1,5874$	0,3437	0	90°	1	∞	1	2,2729

Während λ von 1 bis $\sqrt[3]{4}$ wächst, nimmt x_1 monoton ab, $|x_2|$ dagegen steigt erst bis zu einem Maximum und fällt dann bis Null. Der Grenzfall $\lambda = \sqrt[3]{4}$, $x_2 = 0$ entspricht der in § 6 erwähnten Limitationsbewegung, bei der sich das Elektron der Mittelebene asymptotisch nähert, ohne sie in endlicher Zeit zu erreichen.

Wir setzen nun die nach Tab. 1 zusammengehörigen Werte von λ und x_1 in (II) ein und berechnen J_2/J_3 . Es ergibt sich auf diese Weise

1) Dieser Wert ist ungenau, da die Tafel für $K(x)$ in diesem Bereich ungenau ist.

Tabelle 2.

λ	1	1,1	1,28	1,2820	1,3	$\sqrt[3]{4} = 1,5874$
J_2/J_3	∞	4,5212	1,0131	1-0,00026	0,8821	0,0618

(Im Fall $\lambda = x_1 = 1$ wird $A = 0$, also $\frac{J_2}{J_3} = \infty$, im Fall $x_2 = 0$ wird $x = 1$, $x' = 0$, folglich $K(x) = \infty$, aber $|x_2| K(x) \sim x'^2 K(x) = 0$ und auch

$$[F(\beta, x') - E(\beta, x')] K(x) \sim x'^2 K(x) = 0,$$

also wird hier mit Rücksicht auf $E(x) = 1$:

$$\frac{\pi}{2} \left(\frac{J_2}{J_3} + 1 \right) = \sqrt{\frac{x_1}{1-x_1}} + \beta.$$

Man erkennt aus der Tabelle zunächst, daß J_2/J_3 eine ständig abnehmende Funktion von λ ist, so daß zu einem gegebenen Wert von J_2/J_3 höchstens ein Wertepaar von λ , x_1 gehört; das heißt aber: Bei den Bahnen $\lambda = \text{const}$, d. i. $n_1 = 0$ der symmetrischen Klasse, gibt es zu gegebenen Werten der Quantenzahlen niemals mehr als eine Gleichgewichtsbahn. Dieses Resultat wurde im vorigen Paragraphen herangezogen.

Ferner sieht man, daß nicht zu jedem Wert von J_2/J_3 überhaupt eine Gleichgewichtsbahn gehört, sondern daß ($J_1 = 0$ vorausgesetzt) für die Gleichgewichtsbahnen stets

$$(92) \quad J_2 > 0,0618 J_3$$

sein muß. Es ist dies zwar wegen der Kleinheit der Zahl 0,0618 praktisch ohne Bedeutung, da diese Bedingung nur für große n_3 zu einem Ausfall von Quantenbahnen führt [z. B. würden die Quantenzahlen $n_2 = 1$, $n_3 = 17$ der Ungleichung (92) widersprechen]. Prinzipiell scheint uns jedoch das Auftreten von natürlichen unteren Grenzen für die Phasenintegrale von Wichtigkeit zu sein.¹⁾

1) Liegt der einfachere Fall vor, daß nicht für J_2/J_3 , sondern direkt für ein Phasenintegral J eine natürliche untere Grenze J^0 auftritt (wie z. B. in der Theorie der Feinstruktur der Balmerlinien beim Impulsmoment der relativistischen Keplerellipsen), so könnte man daran denken, die Quantenbedingung $J = n\hbar$ durch $J - J^0 = n\hbar$ zu ersetzen, und in dem erwähnten Beispiel ist dieser Ansatz ja bekanntlich auch tatsächlich

Endlich entnehmen wir der Tabelle den Wert von λ , für welchen $J_2/J_3 = 1$ ist, wie es nach (84) für die Bahn mit den Quantenzahlen (0, 1, 1) gelten muß. Es wird demnach für diese Bahn

$$(93) \quad \begin{cases} \lambda = 1,2820, & x_1 = 0,8648, & B = 1,6444, \\ A = (1 - x_1)(1 + |x_1|) = 0,1485, & \mu_1 = \sqrt{x_1} = 0,9300. \end{cases}$$

Den bei der numerischen Rechnung gemachten Fehler schätzen wir dabei auf höchstens zwei Einheiten der vierten Dezimale. Die absolute Größe des Kernabstandes und der Wert der Energie (Abtrennungsarbeit des Elektrons) folgen sodann aus (47) und (48) zu

$$(94) \quad \frac{e}{a_1} = 2,7679, \quad -\frac{W}{R h} = 0,5175$$

(a_1 = Radius der innersten Bahn des Wasserstoffatoms). Große Halbachse a , kleine Halbachse b und Exzentrizität ε des Rotationsellipsoides, auf dem sich das Elektron bewegt, bestimmen sich aus

$$(95) \quad \begin{cases} c = a \varepsilon, & a = \lambda c, & \varepsilon = \frac{1}{\lambda}, & b = a \sqrt{1 - \varepsilon^2} = \sqrt{\lambda^2 - 1} c, \\ a = 1,282 c = 3,5484 a, \\ b = 0,8020 c = 2,2199 a_1 = 0,6256 a, \\ \varepsilon = 0,7800; \end{cases}$$

das Maximum \bar{z} der z -Koordinate des Elektrons ergibt sich nach (13) zu

$$(96) \quad \bar{z} = \lambda \mu \cdot c = 0,9300 a = 1,1923 c = 3,3002 a_1.$$

Die folgende Fig. 8 gibt die Dimensionen dieser Rotationsellipsoidzone, welche die Bahn des Elektrons dicht erfüllt, und die Lagen der Kerne im Vergleich zum Normalzustand des H-Atoms maßstäblich richtig wieder.

§ 11. Folgerungen über das energetische Verhalten und den Charakter der Stabilität des Wasserstoffmoleküls.

Drücken wir die Arbeit $J_{H_2^+}$, die zur Entfernung des Elektrons aus dem eben berechneten Normalzustand des H_2^+

gemacht worden. Ein solcher Ansatz widerspricht jedoch der Adiabatenhypothese, da zwar J , keineswegs aber J^0 adiabatisch invariant ist. Im Beispiel der relativistischen Keplerellipse ändert sich z. B. die untere Grenze J^0 des Impulsmomentes bei adiabatischer Veränderung der Kernladung. Die Quantenbedingungen haben also auf jeden Fall die Form $J = n h$.

ins Unendliche erforderlich ist, in Volt aus, so ergibt sich nach (94), da Rh 13,53 Volt entspricht:

$$(97) \quad J_{H_2^+} = 7,00 \text{ Volt.}$$

Wir wollen daraus die Ionisierungsspannung J_{H_2} des neutralen H_2 -Moleküls ermitteln, die zur Überführung desselben in unseren Normalzustand des H_2^+ mit gleichzeitiger Abtrennung eines Elektrons erforderlich ist. Ist D die Dissoziationsarbeit von H_2 , die wir zu 3,6 Volt ansetzen können¹⁾, und $J_H = 13,53$ Volt die Ionisierungsspannung des H-Atoms, so muß gelten

$$(98) \quad J_{H_2} + J_{H_2^+} = D + 2 J_H = 30,7 \text{ Volt.}$$

Man sieht dies leicht ein, wenn man dem H_2 seine beiden Elektronen zuerst auf dem Weg über das H_2^+ , sodann nach voran-

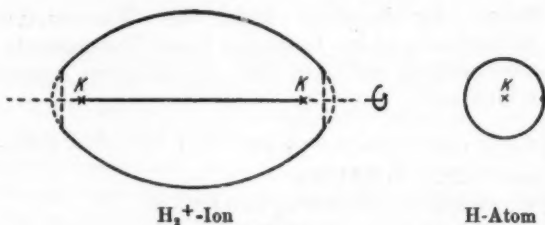


Fig. 8.

gegangener Dissoziation in zwei neutrale Atome wegnimmt und die Energiebilanz dieser beiden Prozesse aufstellt. Aus (97) und (98) folgt sodann

$$(99) \quad J_{H_2} = 23,7 \text{ Volt.}$$

Diese Spannung liegt bemerkenswerterweise höher als die (bereits beobachtete) Ionisierungsspannung $J'_{H_2} = D + J_H = 17,1$ Volt, die zur Überführung von H_2 in $H + H^+ + \text{Elektron}$ erforderlich ist (vgl. darüber auch § 1).

Die zur Überführung von H_2 in $H_2^+ + \text{Elektron}$ nötige Spannung ist bisher leider noch nicht beobachtet worden. Beim Vergleich künftiger Beobachtungen mit dem theoretischen Wert (99) ist zweierlei zu beachten. Erstens könnte es sein, daß eine direkte Überführung von H_2 in den *unangeregten* Zustand des H_2^+ durch Elektronenstoß gar nicht vorkommt, wie bereits in § 1 dargelegt wurde; dann würde die beobachtete

1) J. Franck, Phys. Zeitschr. 22. S. 468. 1921.

Ionisierungsspannung höher liegen als der Wert (99). Und zweitens lassen unsere theoretischen Ergebnisse die Möglichkeit eines zweiten stabilen Normalzustandes des H_2^+ , der zur unsymmetrischen Klasse gehört, noch offen; dann könnten zwei Ionisierungsspannungen J_{H_2} vorhanden sein, bei denen H_2^+ -Bildung auftritt.

Betrachten wir nun den Prozeß $H_2^+ \rightarrow H + H^+$. Der Anfangszustand hat nach (94) die Energie $-0,52 R h$, der Endzustand die Energie $-R h$; dieser ist also von kleinerer Energie und bei dem Prozeß würde eine Energieabgabe erfolgen. Dennoch tritt er nicht spontan ein. Dies folgt aus der Erfahrung, da sonst das H_2^+ nicht längere Zeit bestehen könnte und ist auf Grund unseres Modells auch theoretisch ohne weiteres zu erklären. Denn, wie bereits in § 2 hervorgehoben wurde, ist für das Eintreten oder Nichteintreten dieses Prozesses die dynamische und nicht die energetische Stabilität des Modells ausschlaggebend: Ein Zerfall eines dynamisch stabilen Modells, der spontan oder schon bei Einwirkung beliebig schwacher äußerer Kraftfelder erfolgt, ist mechanisch unmöglich. Auch ein spontaner Zerfall des H_2^+ unter Ausstrahlung der freiwerdenden Energie ist nach Korrespondenzprinzip nicht zu erwarten. Man müßte dann übrigens auch eine Vereinigung von H und H^+ zu H_2^+ unter Lichtabsorption erwarten, was wohl als undenkbar bezeichnet werden muß. (Der Zerfall des H_2^+ unter Ausstrahlung ist aus demselben Grund nicht möglich wie die Dissoziation von H_2 in $2 H$ durch Absorption einer Frequenz, deren $h \nu$ der Dissoziationsarbeit von 3,6 Volt entspricht.) Ebenfalls unmöglich ist ferner nach § 8 ein indirekter Zerfall des H_2^+ durch Strahlung, bei dem zuerst ein Übergang von einer stabilen zu einer instabilen Bahn unter Ausstrahlung erfolgt. Denn nach § 8 bilden die stabilen und instabilen Bahnen verschiedene Klassen und zwischen denen können mit Ausstrahlung verbundene Übergänge nicht vorkommen. Daß der Zerfall des H_2^+ durch Elektronenstöße ausgelöst werden kann, ist allerdings sehr wohl möglich, sogar bei beliebig kleinen Anfangsgeschwindigkeiten des stoßenden Elektrons. Denn wegen der zwischen dem Elektron und dem H_2^+ herrschenden Anziehungskraft würde das Elektron, sobald es mit dem H_2^+ zusammentrifft, eine endliche kinetische Energie bekommen haben und

auch ein starkes störendes Kraftfeld darstellen. In der Tat wurde der Zerfall von H_2^+ bei Zusammenstößen von Dempster beobachtet. Solange man aber die H_2^+ -Ionen nicht mit anderen Teilchen zusammenstoßen läßt, ist man ihrer dauernden Fortexistenz sicher. Wir müssen also das H_2^+ als *metastabil* bezeichnen: Es stellt nicht den Zustand kleinster Energie des aus 2 Kernen und einem Elektron bestehenden mechanischen Systems dar, denn ein H-Atom und ein isoliertes Elektron haben eine kleinere Energie. Unbeschadet dessen ist aber die Einwirkung eines endlichen Kraftfeldes nötig, um das H_2^+ in diesen Zustand überzuführen.

Es ist endlich lehrreich, den von uns berechneten Quantenzustand mit der einquantigen Kreisbahn der Mittelebene energetisch zu vergleichen. Während die erstgenannte Bahn die Energie $-0,52 R h$ hat, ist letztere von der beträchtlich kleineren Energie $-0,88 R h$ und scheint überhaupt der Quantenzustand kleinster Energie des H_2^+ zu sein (es bliebe nur noch der Vergleich mit der unsymmetrischen Klasse genauer durchzuführen). Es zeigt sich also, daß gerade die Bahn kleinster Energie dynamisch instabil ist und in Wirklichkeit nicht vorkommen kann und daß auch Übergänge von anderen stabilen Bahnen unter Ausstrahlung in dieselbe nicht stattfinden können, obwohl dies energetisch möglich wäre. Genau das gleiche ist bekanntlich beim He der Fall, wo die Bahn, bei der die Elektronen an den beiden Enden eines Durchmessers auf einem und demselben Kreis um den Kern umlaufen, zwar von kleinerer Energie als der wirkliche Normalzustand des He, aber dynamisch instabil und nach Bohr¹⁾ von den anderen Bahnen aus unerreichbar ist. *Der wirkliche Normalzustand des H_2^+ steht zur einquantigen Kreisbahn in der Mittelebene, was Energie und Stabilität anlangt, im selben Verhältnis, wie der wirkliche Normalzustand des He zum früheren Bohrschen He-Modell.*

§ 12. Über die mögliche Weiterführung der Theorie im Hinblick auf das Viellinienfunktenspektrum.

Wie wir gesehen haben, ist eine Prüfung des H_2^+ -Modells durch die Erfahrung zurzeit noch nicht möglich, wird jedoch in Zukunft auf Grund einer Ergänzung der bisherigen An-

1) N. Bohr, a. a. O. Anm. 1, S. 47.

regungsversuche durch Elektronenstoß am Wasserstoff vielleicht vorgenommen werden können. Eine viel schärfere empirische Probe auf das Modell ergäbe sich jedoch, wenn es gelänge, die Theorie so weit zu verfeinern, daß das vom H_2^+ emittierte Spektrum mit hinreichender Genauigkeit berechnet werden kann. Es könnte nämlich sein, daß dieses Spektrum einen Teil des beobachteten Viellinienspektrums des Wasserstoffs bildet und bloß bisher von dem vom neutralen H_2 herrührenden Teil des Viellinienspektrums nicht getrennt werden konnte. Der erstgenannte Teil soll mit sinngemäßer Übertragung einer bei den Serienspektren üblichen Terminologie das *Viellinienfunktenspektrum* genannt werden. Die Anregungsbedingungen für dieses Spektrum sind allerdings von denen für das Spektrum des neutralen H_2 verschieden: Zur Erregung des H_2^+ -Spektrums sind beträchtlich höhere Elektronengeschwindigkeiten erforderlich, da hier das H_2 zunächst (durch einen einzigen Stoßakt) in einen angeregten Zustand des H_2^+ übergeführt werden muß. Ob diese Anregungsbedingungen bei den bisherigen Beobachtungen des Wasserstoff-Viellinienspektrums erfüllt waren, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Jedenfalls wäre es von großem Interesse, dieses Viellinienfunktenspektrum theoretisch aus dem Modell des H_2^+ zu berechnen und nachzusehen, ob die berechneten Linien unter den tatsächlich beobachteten Linien des Viellinienspektrums vorkommen.

Zur theoretischen Berechnung des Viellinienfunktenspektrums wäre zunächst erforderlich, die noch fehlende Untersuchung der Stabilität des Kerngleichgewichtes der unsymmetrischen Klasse durchzuführen und vor allem auch die Energie der angeregten Zustände des H_2^+ numerisch zu berechnen, wie es hier bloß für den unangeregten Zustand der symmetrischen Klasse geschehen ist. Dies würde jedoch noch nicht genügen. Denn aus der Theorie der Bandenspektren ist bekannt, daß die Schwingungen und Rotationen bzw. Kreiselbewegungen der Kerne für diese eine wesentliche Rolle spielen, jetzt also nicht mehr bei der ersten Näherung der ruhenden Kerne stehen geblieben werden darf.

Zu den drei Elektronenquantenzahlen, die bisher verwendet wurden, müssen noch zwei weitere hinzutreten: die Quantenzahl p der Kernschwingung und die Quantenzahl m der Präzessionsbewegung. Wir haben im ganzen also 5 Quanten-

zahlen.¹⁾ Nach dem Korrespondenzprinzip muß die Auswahlregel gelten: m und n_3 (azimutale Elektronenquantenzahl) können nur um ± 1 oder 0 springen. Der Sprung 0 bei m ist erlaubt, weil in der Fourierreihe der parallel der Präzessionsachse gewählten Koordinate die zu m korrespondierende Periode der Präzession um diese Achse notwendig fehlen muß. In analoger Weise ist der Sprung 0 bei n_3 erlaubt, weil schon beim ruhenden Molekül in der Fourierreihe für die parallel zur Verbindungslinie der Kerne gewählte z -Koordinate die zu n_3 korrespondierende Periode nicht vorkommt. Die Möglichkeit des Sprunges 0 von m muß sich darin äußern, daß bei jeder Bande stets ein Nullzweig auftritt. Ferner können bei den Bahnen der symmetrischen Klasse p und m nicht springen, ohne daß zugleich wenigstens eine der drei Elektronenquantenzahlen n_1, n_2, n_3 springt (kein ultrarotes Spektrum); bei den Bahnen der unsymmetrischen Klasse könnte dies aber wohl der Fall sein. Die Bandenlinien sind ferner nach der Theorie von Kratzer²⁾ als einfach zu erwarten, da der Elektronendrehimpuls die Richtung der Verbindungslinie der Kerne hat.

Um nun das Bandenspektrum quantitativ zu berechnen, ist es nötig, auch die Rückwirkung der Kernbewegung auf das Elektron in Rechnung zu stellen. Es dürfte sich dies mit derselben störungstheoretischen Methode bewerkstelligen lassen, die bereits im § 9 im Spezialfall der Kernschwingung ohne Präzessionsbewegung erwähnt wurde. Die Frage ist auch insofern von allgemeinerem Interesse, als hier zum erstenmal die Möglichkeit vorhanden ist, zu untersuchen, mit welcher Näherung die Kreisbewegung eines Moleküls der eines starren Körpers gleichgesetzt werden darf, was in der Theorie der Bandenspektren bisher immer vorausgesetzt werden mußte. Auf diese allgemeinen Fragen soll bei anderer Gelegenheit näher eingegangen werden. Die spezielle Durchrechnung des H_2^+ -Spektrums erfordert jedenfalls eine ungeheure Rechen-

1) Die Anzahl der Freiheitsgrade unseres mechanischen Systems bei festem Schwerpunkt ist dagegen 6. Diese Diskrepanz rührt daher, daß das System noch insofern entartet ist als die Stellung des ganzen Moleküls im Raum willkürlich bleibt. Hat man es aber mit dem Einfluß äußerer Felder auf die Linien des H_2^+ -Spektrums zu tun (Stark- oder Zeemaneffekt), so verschwindet die Entartung und es kommt auch noch eine 6. Quantenzahl hinzu.

2) A. Kratzer, Münchener Habilitationsschrift 1921.

arbeit. Doch wird es vielleicht möglich sein, wenigstens die zu einem einzigen, möglichst einfach gewählten Quantensprung der Elektronenquantenzahlen gehörige Bande quantitativ auszurechnen.

Zusammenfassung.

1. Aus den bisherigen Anregungsversuchen am Wasserstoff kann über die Energie des H_2^+ in dessen Normalzustand nichts entnommen werden.

2. Von einem Quantenzustand kann nur dann erwartet werden, daß er in Wirklichkeit vorkommt, wenn er die Bedingung der dynamischen Stabilität erfüllt. Diese besagt: Alle mechanischen Bahnen, die man durch irgendeine unendlich kleine Variation der Anfangslagen und Anfangsgeschwindigkeiten aller im System vorhandenen Kerne und Elektronen aus den ursprünglichen Bahnen dieser Kerne und Elektronen erhält, sollen diesen in ihrem ganzen geometrischen Verlauf unendlich benachbart bleiben.

3. Für unelastische, strahlungslose Zusammenstöße von Atomen oder Molekülen mit freien Elektronen oder Atomen und Molekülen untereinander kann ein Korrespondenzprinzip betreffend das Verhältnis der gewöhnlichen Mechanik zur Quantentheorie aufgestellt werden, welches dem von Bohr für Strahlungsvorgänge aufgestellten analog ist.

4. In jedem bedingt-periodischen System ist die Energie eine ständig anwachsende Funktion der zu quantelnden Phasengintegrale. Dieses Theorem läßt sich auch auf solche Systeme ausdehnen, welche Parameter enthalten, die aus einer Gleichgewichtsbedingung bestimmt werden. Vorausgesetzt wird, daß die Bahnen, deren Energie verglichen wird, stetig miteinander zusammenhängen.

5. Das dem Molekülion H_2^+ entsprechende mechanische Problem führt zunächst auf das Problem der zwei festen Zentren, dem noch eine Gleichgewichtsbedingung für die Kerne hinzuzufügen ist (Gleichgewichtsbahnen) und kann deshalb nach der Methode der Separation der Variablen gelöst werden.

6. Die ebenen Gleichgewichtsbahnen, für die $p_\varphi = 0$ ist, kommen nicht in Betracht, teils weil sie instabil sind (Pendelbahnen), teils weil bei ihnen das Elektron im Lauf seiner Bewegung dem Kern beliebig nahe kommen würde. Die räumlichen Gleichgewichtsbahnen ($p_\varphi \neq 0$) zerfallen in drei getrennte

Klassen, die nicht stetig miteinander zusammenhängen: Die Bahnen der Mittelebene, die Bahnen, die symmetrisch und diejenigen, welche unsymmetrisch zur Mittelebene liegen. Mit Ausstrahlung verbundene Übergänge zwischen Quantenzuständen verschiedener Klassen sind nach Bohr auszuschließen. Die Gleichgewichtsbahnen der Mittelebene erweisen sich als instabil bei einem Anstoß des Elektrons senkrecht zur Ebene, die symmetrische Klasse erweist sich als stabil, während bei der unsymmetrischen Klasse die Stabilitätsfrage noch unbeantwortet bleibt.

7. Die Bahn kleinster Energie der symmetrischen Klasse hat die Quantenzahlen (0, 1, 1); sie erfüllt eine Zone eines bestimmten Rotationsellipsoids überall dicht. Dimensionen und Energie dieser Bahn werden berechnet (vgl. Fig. 8). Die Möglichkeit eines zweiten, zur unsymmetrischen Klasse gehörenden Dauerzustandes des H_2^+ bleibt offen.

8. Die Ionisierungsspannung des neutralen H_2 -Moleküls, die zu dessen Überführung in den berechneten Normalzustand des H_2^+ bei gleichzeitiger Abtrennung eines Elektrons erforderlich ist, ergibt sich als größer als die zur Überführung von H_2 in $H + H^+ + \text{Elektron}$ nötige Spannung. Dementsprechend würde auch der Prozeß $H_2^+ \rightarrow H + H^+$ unter Energieabgabe verlaufen müssen. Er tritt jedoch wegen der dynamischen Stabilität des Modells nicht spontan ein, auch nicht bei gleichzeitiger Ausstrahlung. Durch Elektronenstoß ist er vielleicht auszulösen. Das H_2^+ ist deshalb als *metastabil* zu bezeichnen. Der wirkliche Normalzustand des H_2^+ steht zur einquantigen Kreisbahn in der Mittelebene, was Energie und Stabilität anlangt im selben Verhältnis wie der wirkliche Normalzustand des He zum früheren Bohrschen He-Modell.

9. Über die Theorie des vom H_2^+ emittierten Bandenspektrums (Viellinienfunkenspektrums) werden einige vorläufige Angaben gemacht.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für theoretische Physik in München begonnen und im physikalischen Institut, theoretische Abteilung in Göttingen vollendet. Es ist mir eine Freude, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Professor Sommerfeld, für die Anregung zu dieser Arbeit und das Interesse, das er ihr stets entgegengebracht hat, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 4. März 1922.)

**2. Untersuchungen über die spezifische Wärme
bei tiefen Temperaturen;
von Franz Simon.**

Nernst¹⁾ hat mit seinen Mitarbeitern eine Methode geschaffen, die wahren spezifischen Wärmen bis zu den tiefsten Temperaturen herab zu messen. Das Wesentliche der Methode ist folgendes: Die zu messende Substanz schwebt, an einem Faden hängend, zur thermischen Isolierung in einem sehr vollkommenen Vakuum. Sie wird, falls sie thermisch gut leitet, als kompakter Block verwendet, im anderen Falle in zerkleinerter Form in ein möglichst leichtes Kalorimeter eingeschlossen, innerhalb dessen durch Füllung mit Wasserstoff für einen guten Temperatúrausgleich gesorgt ist. Dem Kalorimeter bzw. dem Substanzblock wird durch ein Heizdraht eine bestimmte Menge elektrischer Energie zugeführt und die dadurch bedingte Temperaturerhöhung gemessen. Bei der ersten Ausführungsform wird diese Temperaturerhöhung durch die Widerstandsänderung desselben Platindrahtes bestimmt, der auch als Heizdraht dient. Bei der zweiten Form²⁾ wird sie durch ein Thermoelement gemessen, dessen zweite Lötstelle an einem mit einem Bleiblock beschwerten Mantel liegt, der, das Kalorimeter umschließend, von ihm thermisch isoliert angebracht ist. Der Block hat eine so große Wärmekapazität, daß der Mantel seine Temperatur, die durch ein Bleiwiderstandsthermometer bestimmt und ungefähr gleich der des Kalori-

1) Siehe besonders W. Nernst, Ann. d. Phys. 36. S. 395. 1911. Ausführliche Beschreibungen und Literaturangaben in W. Nernst: „Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes“. Halle 1918. S. 24 ff.

2) W. Nernst und F. Schwes, Ber. d. Pr. Akad. 12. Febr. 1914. Annalen der Physik. IV. Folge. 68. 17

mers gehalten wird, nur sehr langsam ändert. Der Vorteil dieser zweiten Form, die sich später auch in den Händen von Günther¹⁾ bewährt hat, ist im wesentlichen die schnelle und einfache Bestimmbarkeit der Temperaturänderungen. Daher wurde bei der Fortsetzung der Messungen diese Form beibehalten, und es handelte sich im experimentellen Teil dieser Arbeit darum, die Meßgenauigkeit noch weiter zu steigern.

Die Hauptmomente, die die Genauigkeit dieser Messungen beeinträchtigen, waren die große Wärmekapazität des leeren Kalorimeters, die in ungünstigen Fällen bis über 90 Proz. der des gefüllten ausmachte, und die relativ großen Gänge der Thermokraft des Elements. Eine Vergrößerung der ganzen Apparatur hätte beide Fehlerquellen verkleinert, jedoch auch den Verbrauch an flüssigem Wasserstoff erhöht. Es mußte deshalb zuerst untersucht werden, welche Faktoren für die Höhe dieses Verbrauchs in Betracht kamen. Da der Apparat, bevor der flüssige Wasserstoff angesetzt wurde, schon durch abgepumpte flüssige Luft vorgekühlt war, so handelte es sich darum, festzustellen, wieviel Kalorien nötig waren, um ihn von ca. 70° auf 15° abs. abzukühlen. Diese Wärmemenge setzte sich aus drei Teilen zusammen, den für die Abkühlung des Kalorimeters, des Mantels und des diese Teile umschließenden Glasrohres.²⁾ Der auf das Kalorimeter fallende Teil war natürlich von der Füllung abhängig, er schwankte zwischen 15 und 100 Kalorien. Zur Abkühlung des Mantels, der aus 125 g Blei und 100 g Kupfer bestand, brauchte man 250 Kalorien, für die des Glasrohres, das einen Durchmesser von 5,3 cm, eine Wandstärke von 0,12 cm hatte und 35 cm tief in den flüssigen Wasserstoff eintauchte, 225 Kalorien. Erhebliche Mengen flüssigen Wasserstoffs wurden noch deswegen verbraucht, weil er wegen des großen Volumens des Glasrohres sehr hoch im Dewargefäß stieg und dadurch nicht nur große Teile des Apparates, sondern auch des Gefäßes kühlen mußte. Es wurde daher versucht, durch folgende Konstruktion zu erreichen, daß der Teil des Wasserstoffverbrauchs, der nicht zur Abkühlung des Mantels und Kalorimeters diente, und der

1) P. Günther, Ann. d. Phys. 51. S. 828. 1916; 63. S. 476. 1920.

2) Vgl. Figuren in den Arbeiten Anm. 2 u. 8 S. 1.

etwa die Hälfte des Gesamtverbrauchs ausmachte, herabgesetzt wurde.

Am oberen, ungekühlten Teil des Apparates (Fig. 1 u. 2) wurde mittels eines Schliffes (*L*) ein 45 cm langes Neusilberrohr (*N*) von 14 mm Durchm. und 0,1 mm Wandstärke angesetzt, an dessen unterem Ende ein Deckel (*De*) aus Kupferblech hart angelötet war. Über diesen paßte ein aus 0,3 mm starkem Kupferblech gedrückter Becher (*B*), der so groß war, daß er

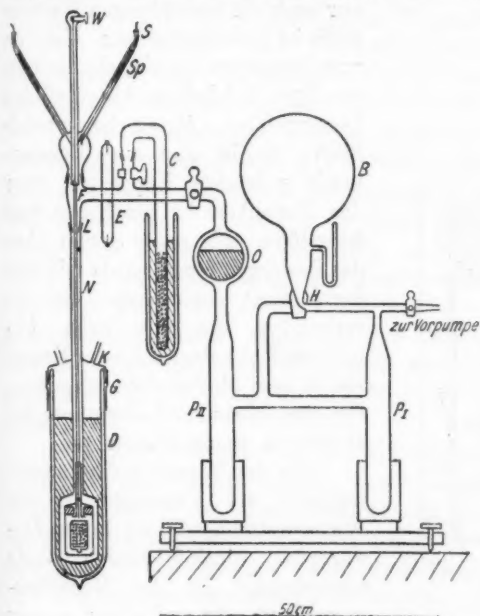


Fig. 1.



Querschnitt
des Silberbechers

Fig. 1a.

von dem in ihm schwebenden Mantel (*M*) ca. 1 cm abstand. Der Becher wurde vor und nach jedem Versuch an- und abgelötet, eine Operation, die nur einige Minuten in Anspruch nahm. Es zeigte sich, nachdem der Kupferbecher zum Verstopfen etwaiger feiner Poren verzinkt worden war, daß sowohl der ganze Metallteil, wie auch die Lötstelle absolut vakuumdicht hielten.

Bei dieser Einrichtung wurde das Hochsteigen des Wasserstoffs durch das geringe Gesamtvolumen des Metallteils vermieden und erreicht, daß die zur Abkühlung notwendige Wärmemenge auf ca. 90 Kalorien herabgesetzt wurde, da man die Metallteile sehr dünn halten konnte. Ferner war ein Vorteil dieser Anordnung, daß der guten Wärmeleitfähigkeit des Kupferbechers wegen um den ganzen Mantel herum immer die gleiche

Temperatur herrschte, auch wenn nur noch ein Rest flüssigen Wasserstoffs im Dewargefaß war. Um den zum Abpumpen des Kältebades notwendigen luftdichten Abschluß des Dewargefaßes (*D*) zu bewerkstelligen, wurde eine aus Messingblech gedrückte Kappe (*K*) über das Neusilberrohr geschoben und festgelötet. Sie paßte genau über das Dewargefaß und wurde mit ihm durch eine Gummimanschette (*G*) verbunden, die sich beim Abpumpen fest anlegte. An der Kappe waren zwei Rohrstutzen angelötet, der eine führte zur Luftpumpe, der andere zu einem Manometer.

Für den Wasserstoffverbrauch während des Versuches ist die Wärmeleitfähigkeit der in das Dewargefaß hineinführenden Teile maßgebend. Da der Neusilberquerschnitt sehr gering war, so war die von oben zugeleitete Wärmemenge ca. $\frac{2}{3}$, so groß, wie früher,

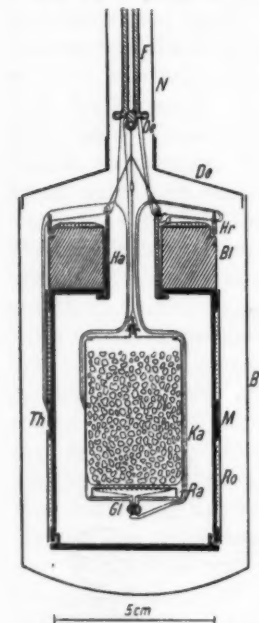


Fig. 2.

so daß man sogar durch Abpumpen den Wasserstoff zum Gefrieren bringen konnte.

Infolge der durch die besprochenen Maßnahmen erzielten Wasserstoffsparnis war es jetzt möglich, die Dimensionen des Kalorimeters (*Ka*) zu vergrößern. Dabei handelte es sich darum, das Verhältnis von Fassungsvermögen zu Wärmekapazität möglichst zu steigern. Dies wurde einmal durch günstigere Form-

gebung erreicht. Das alte Kalorimeter hatte bei einer Länge von 50 mm einen Durchmesser von 19 mm, das neue bei der gleichen Länge einen solchen von 30 mm. Dann wurde das Kalorimeter aus Kupferblech von 0,1 mm Wandstärke gefertigt, wodurch ein Gesamtgewicht von nur 8 g erreicht wurde. Seine Wärmekapazität wurde zwischen 16° und 300° abs. durch Messung bestimmt, sie betrug ca. $\frac{2}{3}$ der des alten. Da es außerdem ein $2\frac{1}{2}$ mal so großes Volumen hatte, so war das Verhältnis von Fassungsvermögen zu Wärmekapazität ca. 4 mal so groß wie früher. Die Heizspule bestand aus 6 m eines Konstantandrahtes von 0,03 mm Ø, der auf einen dünnen Kupferblechrahmen (*Ra*) gewickelt war und ca. 3600 Ohm Widerstand hatte. Seine Zuleitungen wurden durch ein mit einem Glastropfen (*Gl*) verschlossenes Platinröhrchen herausgeführt. An dem am Deckel befestigten Rohransatz, der zum Einfüllen des Wasserstoffs diente, wurden zwei kleine Häkchen angelötet, an denen das Kalorimeter mit Hilfe einer Seidenschnur freischwebend aufgehängt war. Zur Bestimmung der verwendeten Lotmenge wurde das Gewicht der Substanz von dem des zugelöteten Kalorimeters abgezogen und die Differenz gegen das bei der Wärmekapazitätsbestimmung des leeren Kalorimeters gefundene als 50 Proz. Blei und 50 Proz. Zinn in Rechnung gesetzt.

Durch die Vergrößerung des Kalorimeters war auch eine solche des Mantels (*M*) bedingt. Seine Länge war 10 cm, sein Durchmesser 5,2 cm. Der Bleiblock (*Bl*), dessen Gewicht aus später zu besprechenden Gründen auf 400 g erhöht wurde, war mit einer 17 mm starken Bohrung versehen, um die Drähte zum Kalorimeter durchführen zu können. In dieser Bohrung steckte eine Hartgummihülse (*Ha*) der in der Figur ersichtlichen Form, an der die zur Aufhängung dienende Schnur befestigt war. Der zur Temperaturbestimmung dienende Bleidraht wurde in zwei in das Kupferrohr gedrehte, durch einen Längsnut verbundene Nute gewickelt, wobei er gegen das Rohr durch Seidenpapier isoliert war und durch Bestreichen mit Schellack festgehalten wurde. Über das Rohr paßte genau ein dünnwandiges ebensolches (*Ro*), das an seinen Berührungsstellen mit dem ersten durch Woodsches Metall verlötet wurde. Diese Anordnung bewirkte besser, als das früher verwendete auf-

geklebte Stanniolpapier, daß das Widerstandsthermometer nicht infolge der von außen zugestrahlten und -geleiteten Wärme eine andere Temperatur annahm als der Mantel. Die Lötstelle (*Th*) des Thermoelements wurde in der Mitte zwischen beiden Teilen des Widerstandsthermometers angebracht, so daß selbst bei event. Temperaturdifferenzen längs des Mantels das Widerstandsthermometer die Temperatur der Lötstelle angab. Auf den Bleiblock wurden mit Schellack einige Windungen (*Co*) eines 0,03 mm starken Konstantandrahtes mit einem Widerstand von ca. 1000 Ohm aufgeklebt, der unter Zwischenschaltung eines Lampenrheostaten an das 110 Voltnetz angeschlossen werden konnte. Dadurch war es möglich, den Mantel beim Übergang in höhere Temperaturgebiete schnell hochheizen und zugleich seine Temperatur am Widerstandsthermometer verfolgen zu können.

Für die Größe der Gänge der Thermokraft sind die Wärmeleitung längs der Zuleitungsdrähte und die Wärmeabstrahlung und -leitung im Innern des Apparates maßgebend. Die letztere ist abhängig von der Höhe des Vakuums. Geringe Gasreste sind immer noch vorhanden, da sich bei dieser Apparatur gefettete Hähne und Schliffe nicht vermeiden lassen. Außerdem befinden sich am Kalorimeter und am Mantel noch Spuren organischer Substanzen, die teils vom verwendeten Isoliermaterial, teils von dem nicht zu umgehenden Anfassen dieser Teile beim Einsetzen stammen. Bei Abkühlung des Apparates auf tiefste Temperaturen waren die Dampfdrucke dieser organischen Substanzen praktisch Null; sie wurden erst merklich von ca. 150° abs. an. Der Dampfdruck des verwendeten Hahnfetts (Vakuumfett von Kahlbaum) war außerordentlich gering. Außerdem zeigte es sich, daß, wenn der Apparat einige Zeit an der Pumpe gelegen hatte, die Nachlieferung von Gas aus dem Fett nur sehr langsam vor sich ging. Es ist dies wohl so zu erklären, daß zuerst an der Oberfläche die relativ leichter flüchtigen Teile verdampfen, und der Rest dann eine Art Schutzhülle bildet. Das Vakuum wurde zuerst durch Kühlung von Kokosnußkohle, die vorher einige Stunden im Vakuum ausgeglüht worden war, durch flüssigen Wasserstoff bzw. durch flüssige Luft erzeugt. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß man bei höheren Temperaturen (von ca. 150° abs.

an) ein besseres, bei tiefen Temperaturen ein ebenso gutes Vakuum durch die Quecksilberdiffusionspumpen erhält, falls man die Quecksilberdämpfe durch flüssige Luft ausfriert, wurde nur noch mit diesen Pumpen gearbeitet. Dazu wurde das von Volmer¹⁾ angegebene Pumpenaggregat in der von Segebade²⁾ und dem Verfasser modifizierten Schaltung³⁾ verwendet.

Zwischen der Pumpe (*PI*), die ein Vorvakuum von 20 mm, und der Pumpe (*PII*), die ein solches von $\frac{1}{100}$ mm benötigt, war ein ca. 3 Liter fassender Ballon (*B*) durch einen Schliff (*H*) so angeordnet, daß man ihn durch Drehen einmal vor, einmal hinter Pumpe *I* legen konnte. Er wurde zuerst mit Hilfe von *PI* und einer Vorpumpe bis auf unter $\frac{1}{100}$ mm leergesaugt, dann wurde nach seiner Abschaltung der Apparat evakuiert, und schließlich der Ballon als Vorvakuum vor Pumpe *I* gelegt. Dies hatte den Vorteil, daß man während des Stunden dauernden Versuches nicht dauernd eine Vorpumpe laufen lassen mußte. Der Druck im Ballon stieg während dieser Zeit kaum merklich, da die geförderten Gasmengen ja nur sehr gering sind. Oberhalb *PII* wurde ein Gefäß (*O*) mit flüssiger Luft angebracht, um die Quecksilberdämpfe auszufrieren. Es möge noch erwähnt werden, daß das Entladungsrohr (*E*) lediglich zur groben Orientierung über die Höhe des Vakuums diene, ein Aufhören der Entladung bedeutete noch nicht, daß das Vakuum für den Versuch genüge.

Die durch Wärmestrahlung von oben zugestrahlte Wärmemenge war durch den kleinen Querschnitt des Neusilberrohres sehr herabgesetzt worden. Zur Verkleinerung der Strahlungsverluste im Innern hatte die Dimensionierung des Kalorimeters beigetragen. Die Größe der durch Wärmestrahlung und Leitung übertragenen Wärmemenge ist abhängig von den auftretenden Temperaturdifferenzen. Diese sind klein zwischen Kalorimeter und Mantel, höchstens 5°, groß dagegen zwischen Mantel und Kältebad, bis zu 40°. Aus diesem Grunde wurde das Gewicht des Bleiblocks so erheblich gesteigert.

1) M. Volmer, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 52. S. 804. 1919.

2) P. Segebade, Diss. Berlin 1921.

3) Das Pumpenaggregat wird in dieser Schaltung von der Firma Hauff & Buest, Berlin, Luisenstr. 67 geliefert.

Um die Wärmeleitung längs der Zuleitungsdrähte zu vermindern, konnte man ihren Durchmesser herabsetzen. Eine Grenze war durch ihre mechanische Festigkeit gesetzt, und bei den Zuführungsdrähten zur Heizspirale dadurch, daß wegen der Wärmeentwicklung in ihnen ihr Widerstand sehr klein gegen den der Heizspirale sein mußte. Aus diesem Grunde war der Widerstand der letzteren von 100 auf 3600 Ohm erhöht worden. Als Material für die Zuführungsdrähte wurde statt des bisher vorhandenen Kupfers Konstantan genommen. Die zur Heizspirale führenden erhielten einen Durchmesser von 0,2 mm, die Stromzuführungsdrähte für das Bleithermometer und die für die Spirale auf dem Bleiblock einen solchen von 0,075 mm. Dadurch war bei gegebenem Widerstand der Querschnitt und damit die mechanische Festigkeit größer, außerdem wurde der Widerstand praktisch unabhängig von der Temperatur, so daß dafür keine Korrektion erforderlich war. Der Ersatz durch Konstantan war wegen der dabei auftretenden Thermokräfte bei den Drähten nicht möglich, die zum Messen kleiner elektromotorischer Kräfte dienten, also bei den Zuführungen zum Thermoelement und den Spannungsabnehmern des Bleithermometers. Für diese wurde Kupferdraht von 0,05 mm Ø verwendet. Der Gesamtquerschnitt der Zuführungsdrähte, der bei Günther ca. 0,15 qmm Kupfer betragen hatte, war jetzt 0,008 qmm Kupfer und 0,08 qmm Konstantan, der Wärmefluß längs der Drähte also ca. $\frac{1}{10}$ so groß wie früher. Bei tiefen Temperaturen war er wegen der Verwendung des Konstantans noch geringer.

Die Aufhängevorrichtung mußte folgende Aufgaben erfüllen: Sie mußte erstens ein Senken des gesamten Innenteils um ca. 10 cm erlauben. Das war nötig, um beim Einsetzen des Kalorimeters und beim Zusammenlöten der Drähte bequem alle Teile erreichen zu können. Zweitens sollten alle Drähte nicht wie bisher frei herunterhängen, sondern in ihrem ganzen Verlauf festgelegt sein, um ein zufälliges Berühren der Gefäßwände zu vermeiden, das Unregelmäßigkeiten der Temperaturgänge zur Folge gehabt hätte.

Beides wurde durch folgende Konstruktion erreicht: eine geklöppelte Seidenschnur war am oberen Ende des Apparates an einer von außen drehbaren Welle (*W*) angebracht. Etwas

oberhalb des Schliffes (*L*) waren an ihm zwei miteinander verbundene Glasfäden (*F*) von ca. 1,5 mm Durchmesser befestigt, die oben und unten in je eine Öse (*Oe*) ausliefen. An der unteren hing an einer ca. 10 cm langen Schnur der Mantel und das Kalorimeter. Die Zuführungsdrähte, die am Mantel durch zwei mit Bohrungen versehene Hartgummihülsen (*Ha* und *Hr*) geführt wurden, waren längs beider Glasfäden mit Schellack angeklebt. Oben wurden sie nach Führung durch die Bohrungen eines Glasrohres (*R*) zu je einer Stahlspirale (*Sp*) geführt, von denen jede für sich in einem Glasrohr angebracht war, aus dessen oberem Ende der Draht mittels Siegellackdichtung (*S*) herausgeführt wurde. Die Stahlspiralen dienten selbst als Stromleiter, außer bei den Zuführungen, wo Thermokräfte gestört hätten. Bei diesen wurde um die Stahlspirale noch eine solche aus Kupferdraht gelegt. Durch Drehen der Kurbel (*W*) konnte man den gesamten Innenteil senken, wobei die Stahlspiralen für die mechanische Spannung der Drähte sorgten.

Diese Vorrichtung hatte noch den Vorteil, daß man bei Beginn des Versuches den Mantel direkt auf den Boden des Kupferbechers aufsetzen konnte, wodurch die Zeit, die zu seiner Abkühlung nötig war, sehr herabgesetzt wurde.

Der gesamte Apparat, einschließlich der Diffusionspumpen, war auf einem Brett montiert und wurde durch drei Stellschrauben so ausgerichtet, daß der Glasfaden frei im Neusilberrohr hing.

Der dem Kalorimeter zugeführte Strom wurde einer Akkumulatorenbatterie entnommen, die Spannungen bis zu 70 Volt abzunehmen gestattete. Die Spannung wurde mit einem Westonvoltmeter gemessen, die Stromstärke mit einem Weston-Milliamperemeter, die beide öfters mit Normalinstrumenten verglichen wurden. Die Zeit des Stromschlusses, die ungefähr 40—60 sec betrug, wurde an einer mit dem Schalter des Heizkreises zwangsläufig verbundenen zwanzigstel Sekunden zeigenden Stoppuhr gemessen. Die Korrektur für den Spannungsverlust im Amperemeter und in den Zuleitungsdrähten betrug 0,86 Proz.

Die Empfindlichkeit des Galvanometers das die elektromotorische Kraft des Thermoelements anzeigte, wurde nach

jeder Veränderung der Manteltemperatur bestimmt, da infolge der Widerstandsänderung der Zuleitungsdrähte mit der Temperatur dieselbe elektromotorische Kraft verschiedene Ausschläge bedingt. Umgekehrt konnte man daraus und aus dem bekannten Widerstand des Galvanometerkreises die Widerstandsänderung der Zuleitungsdrähte berechnen. Da die Drähte für die Spannungsabnahme am Widerstandsthermometer von derselben Stärke und an demselben Glasfaden verlegt waren, wie die des Thermoelements, war es so auch möglich, die Korrektion für die Widerstandsbestimmung anzubringen, die übrigens nur bis zu 2 Promille ausmachte.

Als Substanz für das Bleithermometer wurde Blei „Kahlbaum“ benutzt. Der Draht, der durch Spritzen aus einer feinen Düse hergestellt wurde, hatte einen Durchmesser von 0,16 mm. Sein Widerstand bei 0°C. (W_0) war ungefähr 50 Ohm. Da er, wie schon früher beobachtet¹⁾, nicht konstant blieb, so wurde er vor und nach jedem Versuch bestimmt. Er stellte sich während eines halben Jahres als linear abhängig von der Zeit heraus und zwar wuchs er pro Monat um ca. 3 Promille, gleichgültig, ob das Thermometer in dieser Zeit oft auf tiefe Temperaturen gebracht wurde oder nicht. Sein, der Nernst'schen α -Regel²⁾ entsprechender α -Wert wurde gegen eine von Eucken und Schwerts³⁾ aufgestellte Tabelle durch direktes Eintauchen in siedenden Wasserstoff und in flüssige Luft bestimmt. Die Temperatur des Wasserstoffes wurde Messungen von Kam. Onnes⁴⁾ entnommen, die Temperatur der flüssigen Luft mit einem Stickstoff-Dampfdruckthermometer⁵⁾ gemessen. Der α -Wert war ganz bedeutend geringer, als der der Bleithermometer, die Eucken und Günther benutzt hatten. Er betrug bei 20° abs. 0,0017, bei 75° abs. 0,0019, in Übereinstimmung mit der Erfahrung von Schimank⁶⁾, daß die α -Regel

1) H. Schimank, Ann. d. Phys. 45. S. 706. 1914; F. Henning, Ann. d. Phys. 40. S. 663. 1913; F. Germann, Phys. Zeitschr. 4. S. 857. 1913; P. Günther, a. a. O.

2) W. Nernst, Sitz.-Ber. d. Pr. Akad. 9. März 1911.

3) A. Eucken u. F. Schwerts, Verh. d. Phys. Ges. 15. S. 581.

4) H. Kam. Onnes u. W. H. Keesom, Leiden Comm. 137d. 1913.

5) H. v. Siemens, Ann. d. Phys. 42. S. 871. 1913.

6) H. Schimank, a. a. O.

um so genauer gilt, je kleiner α ist. Die kleine Differenz liegt innerhalb der Meßfehler und kommt nicht in Betracht, da sie nur wenige hundertstel Grad ausmacht.

Nachdem dieses Thermometer gerissen war, wurde es durch ein neues ersetzt, das aus einer anderen Lieferung Blei „Kahlbaum“ hergestellt war. Sein Drahtdurchmesser war 0,08 mm, sein W_0 -Wert 72 Ohm. Entsprechend einer Anweisung der Wärmetabellen der P. T. R.¹⁾ war er vorher auf 200° C. angelassen worden. Dadurch wurde die Zeitabhängigkeit des W_0 -Wertes auf ca. 1 Promille pro Monat herabgesetzt. Der α -Wert war noch kleiner, er betrug bei 20° und 75° abs. 0,0001.

Um das Kupfer-Konstantan-Thermoelement, dessen Drähte aus dem gleichen Vorrat, wie die von Nernst verwendeten, stammten, zu eichen, wurde eine Messung der spezifischen Wärmen von Blei gemacht, wofür zwei sehr gut übereinstimmende Meßreihen von Eucken und Kam. Onnes²⁾ vorliegen. Aus dem Ergebnis wurde umgekehrt die elektromotorische Kraft des Thermoelementes in ihrer Temperaturabhängigkeit berechnet. Außerdem wurde sie mit dem Kompensationsapparat zwischen Eis und verschiedenen Fixpunkten bestimmt. Da die nach beiden Methoden erhaltenen Werte sehr gut übereinstimmten, können sie somit als genügend sicher angesehen werden. In folgender Tabelle ist der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft (\mathcal{E}) in Mikrovolt pro Grad bei verschiedenen Temperaturen angegeben.

Diese Werte sind von Zimmertemperatur bis zu der der flüssigen Luft um ca. 11 Proz. höher als die von Nernst³⁾ gefundenen, mit fallender Temperatur wird die prozentuale Abweichung immer geringer, um bei 16° abs. gleich 0 zu werden.⁴⁾

1) L. Holborn, K. Scheel u. F. Henning, Wärmetabellen der P. T. R. Braunschweig 1919.

2) A. Eucken, a. a. O.; H. Kam. Onnes u. W. H. Keesom, Leiden Comm. 143.

3) W. Nernst u. F. Schwes, Ber. d. Pr. Akad. 12. Februar 1914. S. 361.

4) G. Wietzel (Ann. d. Phys. 43. S. 605. 1914) hatte bei einer anderen Konstantansorte durchweg 9,8 Proz. höhere Werte gefunden, als W. Nernst.

T	$\frac{dE}{dT}$	T	$\frac{dE}{dT}$	T	$\frac{dE}{dT}$
15,5	4,08	60,5	14,20	150,5	25,79
20,5	5,38	70,5	15,72	170,5	27,94
25,5	6,80	80,5	17,16	190,5	30,33
30,5	8,21	90,5	18,47	210,5	32,69
35,5	9,47	100,5	19,63	230,5	34,68
40,5	10,58	110,5	20,85	250,5	36,67
45,5	11,66	120,5	22,07	270,5	38,64
50,5	12,54	130,5	23,37	290,5	40,45

Jedenfalls zeigen also auch gleiche Konstantansorten starke Inhomogenitäten bezüglich der Thermokraft. Durch oft wiederholte Eichungen wurde eine geringe zeitliche Veränderung der Thermokraft festgestellt, und zwar änderte sich dE/dT so, daß die Werte sich den Nernstschen näherten (bei Zimmertemperatur betrug die Veränderung 1,5 Proz. in anderthalb Jahren).

Der Gang der Messung blieb unverändert. Erwähnt möge nur werden, daß auch zwischen 100° und 300° abs. bei vielen Temperaturen gearbeitet wurde. Um die Temperaturgänge regelmäßig zu halten, wurden möglichst Bäder konstanter Temperatur benutzt. Als solche dienten:

Bei Innentemperaturen von	Bäder von
14—50°	flüssigem Wasserstoff (14—20°)
50—120°	flüssiger Luft (60—80°)
120—170°	schmelzendem Äthyläther (150°)
170—200°	Kohlensäureäther-Gem. (195°)
270—275°	schmelzendem Eis

Für Innentemperaturen von 200—270° wurden Bäder von Äther der jeweiligen Innentemperatur genommen, von 275—300° solche von Wasser. Der flüssige Wasserstoff wurde durch den von Nernst¹⁾ beschriebenen Verflüssiger gewonnen. Für einen Versuch wurden ca. 0,5—0,6 Liter benötigt.

Die Folge der angebrachten Veränderungen war, daß die Temperaturgänge etwa zehnmal kleiner wurden als früher und

1) A. Eucken, a. a. O.; H. Kam. Onnes u. W. H. Keesom, Leiden Comm. 143.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektr. Chem. 17. S. 735. 1911.

daß die Streuung der Einzelresultate um die ausgeglichene Kurve bedeutend abnahm.

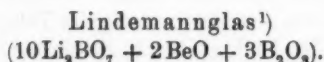
Die Genauigkeit dieser Messungen überhaupt ist im wesentlichen abhängig von der Bestimmung der Temperaturerhöhung. Diese wiederum ist bedingt durch die Größe der Gänge, die Dauer des Temperatúrausgleiches innerhalb des Kalorimeters, der natürlich von der verwendeten Substanz abhängt und durch die Größe der Ausschläge des Galvanometers. Bei ganz tiefen Temperaturen stellt sich wegen der guten Wärmeleitfähigkeit der Temperatúrausgleich sehr schnell ein. Die durch Strahlung und, infolge des guten Vakuums, auch die durch Leitung übertragene Wärmemenge ist sehr gering, bewirkt aber wegen der kleinen Wärmekapazitäten des Kalorimeters und des Mantels relativ große Gänge. Auch ist bei diesen Temperaturen die elektromotorische Kraft des Thermoelements nur klein. Bei 20° abs. z. B. entspricht einer Temperaturdifferenz von 1° ein Skalenausschlag des Galvanometers von 15 mm (Skalenabstand 2,5 m). Bei Temperaturen von ca. $40-120^{\circ}$ abs. ist das Vakuum auch noch vorzüglich, der Wärmeausgleich gut, die Wärmekapazitäten sind größer und ebenfalls die Ausschläge des Galvanometers. Dieses Gebiet ist das günstigste. Von da bis zu Zimmertemperatur läßt die Güte des Vakuums nach, der Wärmeausgleich dauert länger, wogegen die Wärmekapazitäten und die Ausschläge des Galvanometers sehr groß sind. Schätzungsweise mag die Fehlergrenze der Einzelmessungen im unteren und im oberen Gebiet mit $1-1\frac{1}{2}$ Proz., im mittleren mit $\frac{1}{2}-1$ Proz. angegeben werden. Die der ausgeglichenen Kurve ist im wesentlichen durch die Genauigkeit der Bleimessungen von Eucken und Kam. Onnes gegeben, also ungefähr $\frac{1}{2}$ Proz.

Ergebnisse der Messungen.

In den Tabellen bedeutet T die absolute Temperatur, WC die Wärmekapazität des gefüllten Kalorimeters, WC_k die der Substanz, C_p die durch die Zahl der Atome im Molekül dividierte Molwärme und c die spezifische Wärme.

Die verwendeten Substanzen wurden, soweit sie es vertrugen, durch Erhitzen getrocknet, die übrigen im Vakuumexsikkator.

Die ersten beiden Substanzen (Lindemannglas und Christobalit) wurden noch mit der alten Apparatur von Günther gemessen.



Von Herrn Günther hergestellt. Grob gepulvert.

17,14 g = 1,303 g-Atom.

<i>T</i>	<i>WC</i>	<i>WC_k</i>	<i>c</i>	<i>C_p</i>
24,3	0,214	0,144	0,0084	0,110
31,0	0,338	0,211	0,0123	0,162
36,0	0,437	0,264	0,0154	0,203
45,2	0,670	0,409	0,0239	0,314
48,3	0,732	0,440	0,0257	0,338
52,3	0,830	0,497	0,0290	0,381
55,6	1,702	1,087	0,0634	0,834
88,3	1,747	1,120	0,0653	0,859
97,6	1,924	1,264	0,0737	0,970
99,5	1,987	1,321	0,0771	1,013
112,3	2,208	1,515	0,0884	1,162
114,8	2,260	1,562	0,0911	1,198

Christobalit (SiO_2).

Von Herrn Wietzel hergestelltes, feingepulvertes Präparat. Weniger als 0,5 Proz. Verunreinigungen.

12,08 g = 0,6012 g-Atom.

<i>T</i>	<i>WC</i>	<i>WC_k</i>	<i>C_p</i>
28,6	0,230	0,125	0,208
32,5	0,304	0,163	0,271
35,3	0,358	0,192	0,319
42,7	0,456	0,220	0,366
45,7	0,525	0,259	0,431
48,5	0,585	0,291	0,484
53,5	0,688	0,338	0,562
57,1	0,760	0,373	0,629
62,1	0,893	0,460	0,765
77,4	1,156	0,586	0,975
80,9	1,203	0,615	1,023
93,7	1,416	0,753	1,252
102,5	1,469	0,796	1,324
116,6	1,639	0,938	1,560

¹⁾ Ch. L. u. F. A. Lindemann, Zeitschr. f. Röntgenkunde. 13. S. 141. 1911.

Leeres Kalorimeter.

<i>T</i>	<i>WC</i>	<i>T</i>	<i>WC</i>	<i>T</i>	<i>WC</i>
15	0,012	70	0,340	180	0,669
20	0,027	80	0,395	200	0,698
25	0,053	90	0,441	220	0,721
30	0,081	100	0,480	240	0,740
40	0,145	120	0,542	260	0,758
50	0,212	140	0,594	280	0,774
60	0,277	160	0,636	300	0,785

Quarzglas (SiO_2).

Von Heraeus bezogen, grob gepulvert. Weniger als 0,5 Proz. Verunreinigungen.

$$42,32 \text{ g} = 2,105 \text{ g-Atom.}$$

<i>T</i>	<i>WC</i>	<i>WC_k</i>	<i>C_p</i>
18,9	0,249	0,225	0,107
22,5	0,360	0,318	0,151
24,7	0,445	0,393	0,187
27,1	0,517	0,451	0,214
29,3	0,593	0,516	0,245
31,9	0,698	0,606	0,288
35,7	0,820	0,704	0,334
40,4	0,996	0,849	0,403
43,8	1,112	0,943	0,448
62,4	1,810	1,516	0,720
71,2	2,172	1,824	0,866
73,8	2,233	1,871	0,889
93,0	2,946	2,494	1,185
143,0	4,554	3,953	1,878
145,0	4,573	3,968	1,885
183,6	5,716	5,041	2,395
287,6	8,049	7,271	3,454

Quecksilber.

Im Vakuum destilliert. Es wurde in einem Silberbecher (8,78 g) eingeschlossen und von diesem durch ein feines Gummiküchchen (0,21 g) getrennt.

$$228,38 \text{ g} = 1,139 \text{ g-Atom.}$$

<i>T</i>	<i>WC</i>	<i>WC_k</i>	<i>C_p</i>
18,7	2,600	2,564	2,252
20,3	2,921	2,876	2,526
22,6	3,270	3,206	2,816

<i>T</i>	<i>W C</i>	<i>W C₂</i>	<i>C_p</i>
27,5	4,044	3,938	3,459
30,3	4,390	4,261	3,743
34,2	4,813	4,647	4,082
37,7	5,146	4,949	4,347
45,0	5,709	5,439	4,777
52,9	6,170	5,825	5,116
67,9	6,846	6,372	5,597
87,5	7,210	6,603	5,800
109,4	7,523	6,813	5,984
138,0	7,827	7,019	6,165
191,7	8,386	7,402	6,502
281,8	8,806	7,813	6,863

Ammoniumchlorid (NH_4Cl).

Kahlbaumsches Präparat „zur Analyse“. Durch Sublimation gereinigt, dann fein gepulvert.

17,71 g = 1,986 g-Atom.

<i>T</i>	<i>W C</i>	<i>W C₂</i>	<i>C_p</i>
20,1	0,141	0,113	0,0569
23,7	0,290	0,183	0,0921
25,1	0,271	0,218	0,110
26,3	0,308	0,248	0,125
29,0	0,411	0,335	0,169
30,4	0,471	0,389	0,196
32,6	0,571	0,474	0,239
37,9	0,817	0,687	0,346
41,6	0,999	0,844	0,425
46,5	1,247	1,059	0,533
52,4	1,545	1,317	0,668
57,2	1,793	1,584	0,772
68,9	2,313	1,980	0,997
72,9	2,497	2,140	1,077
73,5	2,561	2,201	1,108
77,5	2,724	2,342	1,179
81,8	2,893	2,490	1,254
•102,5 ¹⁾	3,528	3,040	1,531
•105,3	3,616	3,118	1,570
120,7	3,988	3,445	1,734
167,2	5,156	4,506	2,269
•167,2	5,189	4,540	2,286
•168,9	5,194	4,543	2,287
169,7	5,230	4,577	2,304
194,7	5,944	5,252	2,644
•205,5	6,295	5,591	2,815
•221,8	7,056	6,343	3,194

1) Erklärung der Zeichen (• und ••) S. 256.

T	WC	WC_k	C_p
..223,5	7,165	6,453	3,249
..223,2	7,513	6,795	3,421
..230,2	7,763	7,044	3,547
..231,8	7,820	7,094	3,572
..233,2	8,178	7,451	3,751
..233,2	9,358	8,625	4,344
..239,6	10,144	9,416	4,741
..239,8	10,52	9,78	4,92
..240,6	11,44	10,74	5,41
..240,8	11,94	11,20	5,64
..241,9	18,80	18,06	9,09
..242,2	34,60	33,86	17,05
..242,6	42,63	41,89	21,09
..243,1	16,56	15,82	7,97
..244,5	7,345	6,600	3,323
..248,7	7,108	6,361	3,203
..248,3	7,002	6,254	3,149
..250,1	6,972	6,222	3,125
..252,1	6,981	6,230	3,137
..259,0	6,979	6,222	3,125
..260,4	6,960	6,202	3,123
..261,9	6,970	6,210	3,127
273,0	7,268	6,496	3,271
290,3	7,568	6,789	3,418
290,8	7,515	6,735	3,391

Kupferjodür (CuJ).

Das von Kahlbaum bezogene Präparat wurde, um es von dem hartnäckig festgehaltenen Wasser zu befreien, im Vakuum geschmolzen. Fein gepulvert.

$$53,64 \text{ g} = 0,5632 \text{ g-Atom.}$$

T	WC	WC_k	C_p
16,1	0,401	0,388	0,680
19,5	0,591	0,561	0,996
24,2	0,830	0,779	1,385
28,2	1,034	0,961	1,706
32,4	1,269	1,165	2,069
36,3	1,481	1,348	2,393
39,9	1,625	1,471	2,612
44,3	1,804	1,621	2,878
48,6	2,015	1,804	3,203
53,1	2,179	1,938	3,441
61,5	2,475	2,179	3,869
63,9	2,561	2,249	3,993
66,2	2,634	2,308	4,098
68,5	2,686	2,347	4,167
72,5	2,794	2,430	4,315

<i>T</i>	<i>WC</i>	<i>WC_k</i>	<i>C_p</i>
80,6	2,992	2,584	4,588
84,8	3,057	2,630	4,670
97,7	3,281	2,801	4,973
101,2	3,323	2,828	5,021
120,0	3,536	2,984	5,298
122,7	3,573	3,014	5,352
145,3	3,775	3,159	5,609
148,0	3,779	3,157	5,606
164,9	3,889	3,234	5,742
179,2	3,948	3,270	5,806
199,6	4,076	3,368	5,980
215,8	4,123	3,397	6,032
228,8	4,162	3,422	6,076
245,0	4,241	3,486	6,190
259,5	4,295	3,518	6,247
277,7	4,364	3,582	6,360
285,9	4,386	3,599	6,390

Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6$).

Ohne Kristallwasser kristallisierter Traubenzucker „Kahlbaum“, Schmelzp. 146° C. Grob gepulvert.

23,99 g = 3,197 g-Atom.

<i>T</i>	<i>WC</i>	<i>WC_k</i>	<i>C_p</i>
19,9	0,299	0,271	0,0848
23,4	0,418	0,369	0,115
26,9	0,544	0,479	0,150
31,4	0,731	0,640	0,200
36,0	0,904	0,783	0,245
39,2	1,033	0,890	0,278
44,2	1,220	1,045	0,327
48,8	1,392	1,187	0,371
51,8	1,509	1,284	0,402
56,0	1,669	1,415	0,443
60,9	1,855	1,569	0,491
66,5	2,034	1,713	0,536
69,8	2,118	1,777	0,556
79,2	2,417	2,017	0,631
84,8	2,581	2,160	0,676
90,6	2,742	2,295	0,718
100,6	3,012	2,527	0,790
102,1	3,015	2,526	0,790
105,4	3,128	2,626	0,821
114,1	3,319	2,791	0,873
130,9	3,757	3,183	0,996
158,7	4,321	3,694	1,155
158,0	4,439	3,804	1,190
296,2	8,010	7,225	2,260

16,91 g = 2,253 g-Atom.

T	WC	WC_k	C_p
200,1	4,044	3,338	1,482
202,5	4,125	3,418	1,517
231,5	4,653	3,913	1,737
251,9	4,991	4,233	1,879
269,9	5,370	4,596	2,040
287,2	5,646	4,860	2,157

Ketonharz (amorph) $(C_5H_8O)_x$ ¹⁾

Von den Elberfelder Farbwerken freundlichst zur Verfügung gestellt. Die durchsichtige, harte, zelluloidähnliche Substanz wurde in Würfel von ca. 3 mm Seitenlänge zersägt.

17,71 g = 2,950 g-Atom.

T	WC	WC_k	C_p
72,6	2,229	1,920	0,651
76,9	2,433	2,054	0,696
81,5	2,570	2,168	0,735
93,1	2,872	2,420	0,820
97,5	2,971	2,500	0,848
129,0	3,820	3,255	1,103
132,2	3,820	3,246	1,100
155,3	4,305	3,678	1,247
155,2	4,390	3,758	1,274
203,4	5,336	4,634	1,571
205,4	5,287	4,582	1,553
216,9	5,610	4,893	1,659
218,8	5,675	4,955	1,680
269,9	6,792	6,027	2,043
296,9	7,468	6,686	2,267
298,4	7,624	6,841	2,319

Da der Temperatenausgleich im Kalorimeter sehr lange dauerte ca. 10 Min.), so wurde die Substanz in Würfel von 1—2 mm Seitenlänge zerlegt.

15,69 g = 2,613 g-Atom.

T	WC	WC_k	C_p
17,5 ²⁾	0,299	0,279	0,107
23,7 ²⁾	0,480	0,432	0,165
67,3	1,863	1,539	0,589
73,4	2,045	1,683	0,644
78,3	2,176	1,790	0,685

1) Patentschrift Nr. 809224. Klasse 89^b. Gruppe 6. Ausgegeben 17. April 1920.

2) Unsicherer Wert, Wackelkontakt.

Glyzerin (1,3 Proz. H_2O) $C_3H_5(OH)_3$ amorph.

Das reinste erhältliche Glyzerin (von Schuchardt & Co., Görlitz) hatte noch 1,3 Proz. Wassergehalt, wie durch Dichtebestimmung festgestellt wurde. Es wurde in einem Becher aus Silberblech von 0,05 mm Wandstärke eingeschlossen. Um die Wärmeleitung im Innern des Bechers zu erhöhen, wurde in ihn ein Stern der in der Fig. 1a ersichtlichen Form aus demselben Material gesteckt, Gesamtgewicht der Silberteile 4,757 g und 0,065 g Lot.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß das Glyzerin nicht auskristallisierte. Dies wurde auch dadurch sichergestellt, daß beim Erwärmen am Schmelzpunkte ($17^\circ C.$) keine Schmelzwärme auftrat.

17,90 g

T	WC	WC_k	WC von 1 g Atom Glyzerin (= 6,577 g) + 0,067 g Wasser	c
18,8	0,362	0,322	0,120	0,0180
22,3	0,518	0,452	0,168	0,0253
26,5	0,701	0,601	0,224	0,0336
29,3	0,835	0,706	0,263	0,0394
32,2	0,988	0,831	0,309	0,0461
42,6	1,458	1,191	0,443	0,0665
45,8	1,600	1,305	0,486	0,0729
53,2	1,889	1,528	0,569	0,0854
55,5	1,974	1,577	0,587	0,0881

18,60 g

63,5	2,302	1,850	0,663	0,0995
69,2	2,459	1,960	0,702	0,1054
74,2	2,637	2,100	0,752	0,1129
82,7	2,910	2,317	0,830	0,1246
86,4	3,006	2,395	0,858	0,1288
94,5	3,235	2,579	0,924	0,1387
97,8	3,312	2,632	0,943	0,1415
139,6	4,304	3,480	1,247	0,1871
142,1	4,337	3,504	1,255	0,1884
192,8	9,424	8,487	3,041	0,4563
274,3	11,262	10,287	3,668	0,5504
277,4	11,365	10,338	3,704	0,5558
281,8	11,445	10,415	3,731	0,5600
285,1	11,631	10,600	3,798	0,5699
289,7	11,795	10,760	3,855	0,5785

17,24 g

174,0	4,753	3,841	1,485	0,2228
177,4	4,951	4,033	1,559	0,2339
182,8	6,143	5,214	2,016	0,3024
187,2	8,558	7,621	2,946	0,4420
191,0	8,818	7,876	3,045	0,4568
194,8	8,861	7,913	3,059	0,4590
197,2	8,882	7,930	3,066	0,4600
201,0	8,928	7,970	3,081	0,4623
223,9	9,272	8,285	3,208	0,4806
230,4	9,365	8,371	3,236	0,4856
243,0	9,784	8,771	3,391	0,5088
294,4	11,079	10,029	3,877	0,5817

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Die Atomwärmen des *Quecksilbers* stimmen mit den von Pollitzer¹⁾ gemessenen gut überein, bis auf die Werte zwischen 60° und 100° abs., die ca. 1 Proz. höher liegen. Sie lassen sich durch folgende Funktion darstellen:

$$C_p = F(\text{Debye}) \left(\frac{96}{T} \right) + 21 \cdot 10^{-5} T^{3/2}.$$

<i>T</i>	<i>C_p</i> beob.	<i>C_p</i> ber.	Differenz
18,7	2,25	2,12	+ 0,13
20,8	2,53	2,43	+ 0,10
22,6	2,82	2,82	0,00
27,5	3,46	3,48	- 0,02
30,3	3,74	3,83	- 0,07
34,2	4,08	4,18	- 0,10
37,7	4,35	4,45	- 0,10
45,0	4,78	4,85	- 0,07
52,9	5,12	5,15	- 0,03
67,9	5,60	5,52	+ 0,08
87,5	5,80	5,78	+ 0,02
109,4	5,98	5,98	0,00
135,0	6,17	6,14	+ 0,03
191,7	6,50	6,43	+ 0,07
231,8	6,86	6,64	+ 0,22

Der letzte Wert zeigt das immer beobachtete Ansteigen der spezifischen Wärmen kurz vor dem Schmelzpunkt. Aber auch sonst läßt die Tabelle kleine systematische Abweichungen erkennen. Während diese sich im oberen Gebiet zwanglos durch die nur angenäherte $C_p - C_v$ -Korrektur erklären lassen, fällt wegen der Kleinheit dieser Korrektur diese Erklärungsmöglichkeit bei tiefen Temperaturen weg.

Kam. Onnes²⁾ hat die spezifischen Wärmen des Quecksilbers bei ca. 3° und 5° abs. gemessen. Seine Werte sind ca. 4 mal so groß, als einem $\beta v = 96$ entsprechen würde, sie weichen also in demselben Sinne von der Debye-funktion $\beta v = 96$ ab, wie die obigen Werte. Möglicherweise besteht das Quecksilbermolekül aus mehreren Atomen³⁾ (für den flüssigen Zustand wird dies aus verschiedenen Gründen an-

1) F. Pollitzer, Zeitschr. f. Elektroch. 19. S. 514. 1913.

2) H. Kam. Onnes u. Holst, Leiden Comm. 142 c.

3) Über die Bedeutung der Molekulargröße im kristallisierten Zustande siehe z. B. W. Nernst, „Theor. Chemie“, 8. bis 10. Aufl. S. 319.

genommen), so daß man die Atomwärme durch eine Summe von Funktionen darstellen muß, unter denen eine mit sehr kleinem ν die großen Werte bei tiefen Temperaturen erklären würde. Zur Aufklärung wird die Kristallstruktur des festen Quecksilbers durch Röntgenstrahlen bestimmt werden.

Die für das *Kupferjodür* gefundenen Werte liegen ca. 1,5 Proz. höher als die von Ewald¹⁾ mit dem Kupferkalorimeter erhaltenen, was möglicherweise durch eine Verschiedenheit des Präparats bedingt ist. Die Molwärme (MW) des Kupferjodürs läßt sich sehr gut durch die Summe einer Debye-funktion, einer Einsteinschen und eines Gliedes für die Differenz $C_p - C_v$ darstellen:

$$MW = F(\text{Debye}) \left(\frac{105}{T} \right) + F(\text{Einstein}) \left(\frac{210}{T} \right) + 23 \cdot 10^{-5} T^{3/2}.$$

T	MW beob.	MW ber.	Differenz
16,1	1,86	1,84	+ 0,02
19,5	1,99	1,98	+ 0,01
24,2	2,77	2,81	- 0,04
28,2	3,41	3,45	- 0,04
32,4	4,14	4,12	+ 0,02
36,8	4,79	4,78	+ 0,01
39,9	5,22	5,23	- 0,01
44,3	6,41	6,37	+ 0,04
53,1	6,88	6,87	+ 0,01
61,5	7,74	7,71	+ 0,03
63,9	7,99	7,93	+ 0,06
66,2	8,20	8,12	+ 0,08
68,5	8,33	8,30	+ 0,03
72,5	8,63	8,62	+ 0,01
80,6	9,18	9,12	+ 0,06
84,3	9,34	9,31	+ 0,03
97,7	9,95	9,96	- 0,01
101,2	10,04	10,10	- 0,06
120,0	10,60	10,68	- 0,08
122,7	10,70	10,75	- 0,05
145,3	11,22	11,23	- 0,01
148,0	11,21	11,23	- 0,07
164,9	11,48	11,53	- 0,05
179,2	11,61	11,72	- 0,11
199,6	11,96	11,95	+ 0,01
215,8	12,06	12,15	- 0,09
228,8	12,15	12,22	- 0,07
245,0	12,38	12,38	0,00
259,5	12,49	12,51	- 0,02
277,7	12,72	12,67	+ 0,05
285,9	12,78	12,75	+ 0,03

1) R. Ewald, *Ann. d. Phys.* 44. S. 1218, 1914.

Über die Verwendung dieser Werte bei der Bestimmung der chemischen Konstanten des einatomigen Jods siehe Fischvoigt.¹⁾

Da die Bildungswärme des Kupferjodürs sowie die spezifische Wärme des Kupfers und des Jods bekannt ist, ist man jetzt in der Lage die freie Energie (A) dieser Reaktion zu berechnen. Unter Benutzung der Miethingschen Tabellen²⁾ folgt in der dort üblichen Ausdrucksweise für $T = 290^\circ$:

$$\begin{aligned} A_{290} &= U_0 - A(\text{Cu}) - A(\text{J}) + A(\text{CuJ}) \\ &= U_0 - 1084 - 2530 + 3796 = U_0 + 182 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U_{290} &= U_0 - U(\text{Cu}) - U(\text{J}) + U(\text{CuJ}) \\ &= U_0 + 1133 + 1548 - 2812 = U_0 - 131 \end{aligned}$$

$$A_{290} - U_{290} = 313 \text{ cal.} \sim 310 \text{ cal.}$$

Aus $U_{290} = 16260 \text{ cal.}$ (Thomsen) ergibt sich daher $A_{290} = 16570 \text{ cal.}$, während Bodländer und Storbeck³⁾ aus Messungen elektromotorischer Kräfte $A_{290} = 16600 \text{ cal.}$ fanden. Diese gute Übereinstimmung ist bei der Unsicherheit der Einzelwerte sicherlich nur zufällig.

Einen sehr eigenartigen Verlauf zeigen die spezifischen Wärmen des *Ammoniumchlorids*. Schon Ewald⁴⁾ hatte mit dem Kupferkalorimeter gefunden, daß die Ammoniumsalze zwischen -80° und 0° C. eine höhere spezifische Wärme haben, als zwischen 0° und 50° C. Da er mit dem Dilatometer keinen Umwandlungspunkt feststellen konnte, so nahm er eine intramolekulare Umwandlung an.

In Fig. 3 ist der Temperaturverlauf der Molwärmen des Ammoniumchlorids dargestellt. Bis zu 32° abs. gilt das T^3 -Gesetz sehr scharf:

1) H. Fischvoigt, Dissertation. Berlin 1921.

2) H. Miething, Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmehalts fester Körper. Halle 1920.

3) G. Bodländer u. O. Storbeck, Zeitschr. f. anorg. Chem. 31. S. 1. 458. 1902.

4) A. a. O. S. 22.

T	C_p beob.	$6,94 \cdot 10^{-8} T^3$	Differenz
20,1	0,0569	0,0564	+ 0,0005
23,7	0,092	0,092	0,000
25,1	0,110	0,110	0,000
26,8	0,125	0,126	- 0,001
29,0	0,169	0,169	0,000
30,4	0,196	0,195	+ 0,001
32,6	0,239	0,240	- 0,001
37,9	0,346	0,378	- 0,032
41,6	0,425	0,500	- 0,075

Bis zu 80° abs. herauf zeigen die Molwärmen des Ammoniumchlorids einen ganz ähnlichen Verlauf wie die des Natrium-,

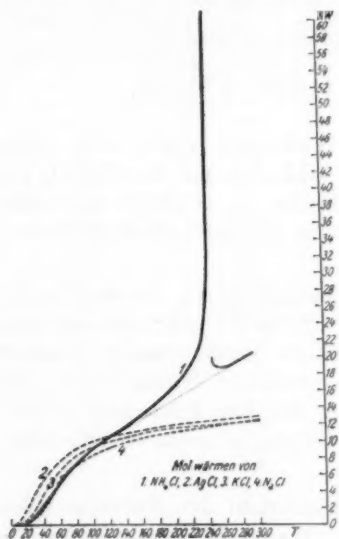


Fig. 3.

ca. 140° abs. erst schwach, wird dann immer stärker, so daß die Molwärme

bei 230°	gleich	21,
" 240°	"	30,
" $240,8^\circ$	"	38,
" $241,9^\circ$	"	55,
" $242,2^\circ$	"	102,
" $242,6^\circ$	"	127

Kalium- und Silberchlorids, und zwar nähern sie sich am meisten denen von Natriumchlorid, das auch bezüglich des Molekulargewichts am nächsten steht ($\text{NH}_4 = 18$, $\text{Na} = 23$). In diesem Gebiet sind also die Schwingungen innerhalb des Ammoniumradikals vollkommen abgestorben, das ganze Radikal schwingt wie ein Atom. Das nun folgende, durch das Einsetzen der Schwingungen im Radikal hervorgerufene Ansteigen der Molwärmen wird jedoch bald durch einen übernormalen Anstieg überlagert. Dieser beginnt bei

ist. Dann fällt sie bei $244,5^{\circ}$ auf 20, nimmt noch bis 260° auf ca. 19 ab, um dann in normalen Anstieg überzugehen.

Wir haben es hier also mit einer Umwandlung zu tun, die sich auf ein großes Temperaturintervall verteilt. Von einer eigentlichen Umwandlungstemperatur kann man nicht reden, höchstens könnte man als solche die Temperatur bezeichnen, bei der die Umwandlung beendet ist (243°). In diesem Punkt tritt jedoch keine Umwandlungswärme mehr auf. Interessant ist das außerordentlich plötzliche Abfallen der Molwärme auf den Normalwert. Der Wert 48 bei $243,1^{\circ}$ ist nur dadurch bedingt, daß ein Teil des gemessenen Temperaturintervalls ($1,06^{\circ}$) im Gebiet hoher, ein Teil im Gebiet normaler Molwärmen lag.

Um sicher zu gehen, daß die beobachteten Werte nicht durch Verzögerungserscheinungen vorgetäuscht waren, wurden noch zwei Meßreihen gemacht. Bei der ersten (in der Tabelle S. 256 mit \cdot bezeichnet) wurden die spezifischen Wärmen zuerst bei Zimmertemperatur gemessen, dann der Apparat etwas abgekühlt, wieder die spezifischen Wärmen gemessen, usw. Bei der zweiten ($\cdot\cdot$) wurde auf 240° abgekühlt und dann das Intervall bis 252° lückenlos untersucht. Die Resultate aller drei Meßreihen liegen auf derselben Kurve, die Umwandlung muß also sehr schnell geschehen, wie dies auch schon Eucken¹⁾ bei festem Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd gefunden hatte.

Bezeichnet man das zwischen der durchgezogenen und der punktierten Linie (Fig. 3) gelegene Gebiet als Umwandlungswärme, so kann man diese jetzt gut berechnen, besonders, wenn man die Ergebnisse von Ewald²⁾ mit hinzunimmt. Dieser fand von $-189,0^{\circ}$ bis $-79,9^{\circ}$ $MW = 11,67$, von $-77,0^{\circ}$ bis 0° $MW = 21,42$. Der erste Wert stimmt mit unseren Messungen sehr genau überein. Berechnet man aus dem zweiten die Umwandlungswärme, so erhält man dafür 356 cal. pro Mol. Davon liegen

zwischen	cal.	Proz.
240° u. 241°	15	4
241° u. 242°	27	8
242° u. 243°	140	40
243° u. 244°	3	1

1) A. Eucken, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 18, S. 4. 1916.

2) R. Ewald, a. a. O. S. 22.

Man sieht, daß der größte Teil der Umwandlungswärme in einem sehr engen Temperaturintervall liegt.

Ähnliche Erscheinungen wie die hier beobachteten fand Wietzel¹⁾ bei den Umwandlungen der kristallinen Quarzmodifikationen ineinander. Doch konnte dort nicht festgestellt werden, ob bei der sogenannten Umwandlungstemperatur noch eine Wärmetönung auftritt, da nicht die wahren spezifischen Wärmen gemessen wurden. Da dies überhaupt bisher nur wenig geschehen ist, besteht wohl die Möglichkeit, daß viele der bekannten Umwandlungen in derselben Art wie beim Ammoniumchlorid vor sich gehen. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß sich bei vielen Umwandlungen andere physikalische Größen, wie z. B. das Brechungsvermögen, in derselben Art ändern, wie es hier bei der spezifischen Wärme des Ammoniumchlorids gefunden wurde. (Siehe Wietzel¹⁾ und besonders Rinne.²⁾

Es fragt sich, welcher Art diese Umwandlung ist. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Umwandlung innerhalb des Ammoniumradikals stattfindet, besonders da alle Ammoniumsalze in demselben Temperaturgebiet Anomalitäten aufweisen, und da ungewöhnliche Dichteänderungen nicht auftreten. Dagegen spricht jedoch, daß Reinkober³⁾ fand, daß die bei Zimmertemperatur beobachteten Eigenschwingungen im kurzwelligen Ultrarot ($\lambda = 3,20, 5,85, 7,07 \mu$), die er den Schwingungen innerhalb des Ammoniumradikals zuschreibt, auch bei der Temperatur der flüssigen Luft nur unwesentlich verschoben auftreten. Die Temperaturabhängigkeit der Bande im langwelligen Ultrarot ($\lambda = 51,5 \mu$) ist nicht untersucht worden. Zur Aufklärung dieser Frage wird in nächster Zeit im hiesigen Institut die Kristallstruktur des Ammoniumchlorids bei den betreffenden Temperaturen durch Röntgenstrahlen bestimmt werden.

Nernst⁴⁾ hat gezeigt, daß zur Darstellung der Atom-

1) R. Wietzel, Diss. Berlin. Zeitschr. f. anorg. Chem. 116. S. 71. 1921.

2) F. Rinne, Die Kristalle als Vorbilder feinbaulichen Wesens der Materie. Berlin 1921. S. 86 ff.

3) O. Reinkober, Zeitschr. f. Phys. 3. S. 1 u. 310. 1920.

4) W. Nernst, Wolfskehl, Kongreß 1913. Leipzig 1914.

wärmen von Verbindungen eine Summe von Debye- und Einsteinfunktionen (D.-F. u. E.-F.) als Interpolationsformel gute Dienste leistet. Born und v. Karman¹⁾ haben dann für Kristalle theoretisch folgende Formel als erste Annäherung abgeleitet (p = Anzahl Bausteine im Elementarparallelepiped des Kristalls)

$$(I) \quad C_c = \frac{1}{3p} \left[\sum_{i=1}^3 D.-F. \left(\frac{a_i}{T} \right) + \sum_{i=1}^{3(p-1)} E.-F. \left(\frac{b_i}{T} \right) \right],$$

oder noch angenäherter, indem die Schwingungszahlen in den drei Richtungen gleich groß gesetzt werden:

$$(II) \quad C_v = \frac{1}{p} \left[3 D.-F. \left(\frac{a}{T} \right) + \sum_{i=1}^{p-1} E.-F. \left(\frac{b_i}{T} \right) \right].$$

Beim Ammoniumchlorid müßte also die Atomwärme durch $\frac{1}{6} \cdot D.-F. + 5 (\frac{1}{6} E.-F.)$ darzustellen sein. Das ist aber hier nicht möglich. Man ersieht dies schon daraus, daß beim Ammoniumchlorid das T^3 -Gesetz bis ungefähr $C_v = 0,24$ gilt, während die D.-F. nur bis ca. $C_v = 0,5 T^3$ proportional ist, $\frac{1}{6} D.-F.$ also ungefähr bis 0,1. Besser gelingt es schon mit 2 D.-F. Folgender Ausdruck gibt die Atomwärmen bis 70° abs. gut, bis 160° abs. leidlich (größter Fehler 2 Proz.) wieder:

$$C_p = \frac{1}{6} \left[2 D.-F. \left(\frac{282}{T} \right) + 1 E.-F. \left(\frac{533}{T} \right) + \sum_1^3 E.-F. \left(\frac{a}{T} \right) \right],$$

wobei a so groß zu nehmen ist, daß die Beiträge dieser Funktionen im betrachteten Gebiet verschwinden; dazu genügen z. B. die drei Eigenschwingungen im kurzwelligen Ultrarot (Tab. S. 268).

In Fig. 4 sind die Atomwärmen der *organischen Substanzen* aufgezeichnet, deren Verlauf bis zu tiefen Temperaturen bekannt ist, ferner die von Eis, Quarzglas und Lindemannglas. (Die Werte für Diamant, Graphit, Benzol, Oxalsäure und Wasser wurden den Tabellen von Miething entnommen, die sie unter Benutzung aller bestehenden Messungen im wesentlichen der von Nernst, angegeben hat, die des Harnstoffs und

1) M. Born u. Th. v. Karman, Phys. Zeitschr. 14, 1913; 15. und M. Born, Dynamik d. Kristallgitter. Leipzig 1915.

T	C_p beob.	C_p ber.	Differenz
20,1	0,057	0,057	0,000
23,7	0,092	0,093	- 0,001
25,1	0,110	0,111	- 0,001
26,3	0,125	0,125	0,000
29,0	0,169	0,169	0,000
30,4	0,196	0,197	- 0,001
32,6	0,239	0,237	+ 0,002
37,9	0,346	0,338	+ 0,013
41,6	0,425	0,418	+ 0,012
46,5	0,53	0,52	+ 0,01
52,4	0,66	0,66	0,00
57,2	0,77	0,77	0,00
68,9	1,00	1,00	0,00
72,9	1,08	1,08	0,00
73,5	1,11	1,10	+ 0,01
77,5	1,18	1,16	+ 0,02
81,8	1,25	1,24	+ 0,01
102,5	1,53	1,55	- 0,02
105,3	1,57	1,59	- 0,02
120,7	1,73	1,78	- 0,04
167,2	2,27	2,19	+ 0,08
167,2	2,29	2,19	+ 0,10
168,9	2,29	2,20	+ 0,09
169,7	2,30	2,20	+ 0,10

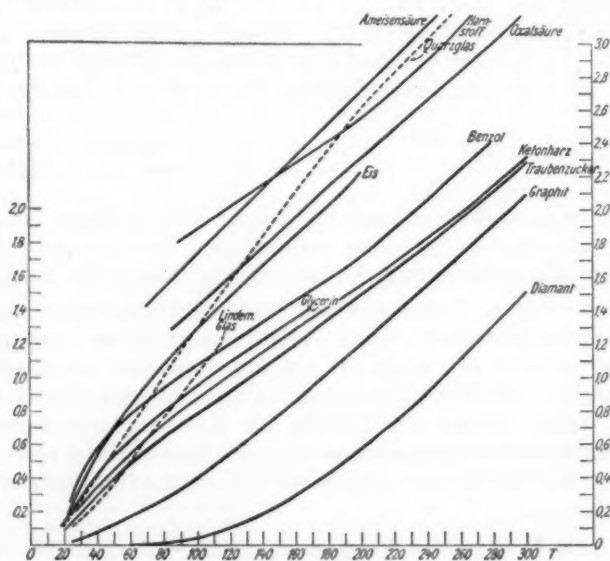


Fig. 4.

der Ameisensäure den Beobachtungen von Gibson.¹⁾ Die Atomwärmen sind nur bis unterhalb des Schmelzpunktes bzw. der Erweichungstemperatur angegeben, darüber siehe später.

Allen Kurven ist Folgendes gemeinsam:

1. Die Atomwärmen sind sehr klein.
2. Der Verlauf ist von ca. 70° abs. an nahezu geradlinig.
3. Der Neigungswinkel des geradlinigen Teils ist bei allen Kurven ungefähr gleich groß.

Die Kleinheit der Atomwärmen besagt, daß die ν durchschnittlich sehr groß sind, was teilweise durch das kleine Atomgewicht zu erklären ist (s. jedoch auch Anmerkung 1, S. 276).

Die Geradlinigkeit ist leicht zu erklären. Die E.-F. und D.-F. haben zwei Gebiete, in denen sie nahezu linear verlaufen. Einmal, wenn der Wert $3R$ schon fast erreicht ist und C_p sich nur noch wenig ändert, und dann ungefähr zwischen $C_p = 0,5$ und 3. Ist nun ν sehr groß, so erstreckt sich das letztere Gebiet über ein großes Temperaturintervall. Da die hier betrachteten Substanzen aus vielen Atomen bestehen, und die Atomwärmen bei Zimmertemperatur höchstensfalls 3,5 erreichen, so setzen sie sich also aus einer Summe von Funktionen zusammen, die durchschnittlich ein hohes ν haben müssen, sich also in dem betrachteten geradlinigen Gebiet befinden. Wenn einige Schwingungen mit kleinen ν dabei sind, und deren Existenz folgt schon aus der geringen Härte und dem tiefen Schmelzpunkt dieser Substanzen, so werden diese früh den Wert $3R$ erreichen und so die verschiedenen Absolutwerte von C_p bedingen.

Daß der Neigungswinkel der Geraden derselbe ist, ist nicht ohne weiteres zu deuten. Bei der außerordentlichen Verschiedenheit der untersuchten Substanzen ist jedoch nicht anzunehmen, daß dies nur auf Zufall beruht.

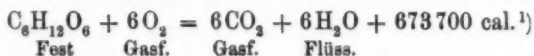
Beachtenswert ist die leichte Durchbiegung, die die Kurven von Harnstoff, Benzol, Traubenzucker und Ketonharz zwischen 200° und 230° abs. zeigen. Sie ist wohl auf das Abklingen einer Schwingung mit sehr hohem ν zurückzuführen, vielleicht

1) G. E. Gibson, W. M. Latimer u. G. S. Parks, Journ. Amer. Soc. S. 1533. 1920.

kommt als solche die Schwingung der H-Atome gegeneinander in Betracht.

Um über den Zusammenhang zwischen der Konstitution der Substanzen und ihren Atomwärmen etwas aussagen zu können, ist das vorliegende Material noch viel zu spärlich, auch sind sie dafür zu kompliziert gebaut; man wird noch systematisch eine große Anzahl möglichst einfacher Verbindungen untersuchen müssen.

Durch die Kenntnis der Atomwärmen des Traubenzuckers ist es ermöglicht, mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems die freie Energie der Traubenzuckerverbrennung zu berechnen, die für die Physiologie von großem Interesse ist:



Die *A*- und *U*-Werte von Wasser sind von Miething nach Messungen von Nernst und Pollitzer tabelliert worden. Für Traubenzucker wurde in derselben Art nebenstehende Tabelle berechnet.

Es wurde mit den sogenannten „Chemischen Konstanten im normalen Zustand“²⁾ gerechnet und dabei für Sauerstoff 0,80, für Kohlensäure 0,41 genommen.

Man erhält so für die freie Energie der Reaktion bei gleichen Anfangs- und Endkonzentrationen der gasförmigen Teilnehmer:

$$T = 290^\circ \text{ abs.} \qquad A = 704\,500 \text{ cal.}$$

$$T = 310^\circ \text{ abs.} \qquad A = 706\,700 \text{ cal.}$$

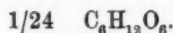
Bei einem Druck des Sauerstoffs von $\frac{1}{5}$ Atm., einem solchen der Kohlensäure von $\frac{3}{10\,000}$ Atm. und einer Temperatur von $T = 290^\circ \text{ abs.}$, also Bedingungen, wie sie die Pflanze in der Natur hat, ergibt sich

$$A = 727\,000 \text{ cal.}$$

Man sieht, daß *A* und *U* (673 700 cal.) nur wenig voneinander verschieden sind, da gegenüber dem die Wärmetönung enthaltenden Gliede die übrigen verschwinden.

1) F. Stohmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] 45. S. 805.

2) A. Langen, Zeitschr. f. Elektrochem. 25. S. 25. 1919.



T	C_p	$-(U - U_0)$	$\frac{A - A_0}{T}$	$A - A_0$
(10)	(0,014)	(0,036)	(0,001)	(0,012)
20	0,088	0,503	0,009	0,183
30	0,183	1,832	0,026	0,774
40	0,287	4,168	0,049	1,964
50	0,386	7,505	0,077	3,86
60	0,486	11,85	0,109	6,52
70	0,567	17,10	0,143	9,99
80	0,641	23,14	0,178	14,26
90	0,712	29,92	0,215	19,34
100	0,783	37,40	0,252	25,21
110	0,851	45,57	0,290	31,9
120	0,920	54,43	0,327	39,3
130	0,990	64,0	0,365	47,5
140	1,058	74,2	0,403	56,4
150	1,130	85,1	0,441	66,1
160	1,201	96,8	0,479	76,6
170	1,273	109,2	0,516	87,8
180	1,340	122,2	0,554	99,8
190	1,420	136,0	0,592	112,5
200	1,490	150,5	0,630	125,9
210	1,565	165,8	0,667	140,1
220	1,635	181,8	0,705	155,0
230	1,715	198,5	0,742	170,7
240	1,795	216,2	0,780	187,1
250	1,875	234,5	0,817	204,3
260	1,950	253,7	0,855	222,3
270	2,030	273,6	0,892	240,9
280	2,115	294,3	0,930	260,3
290	2,200	315,9	0,967	280,6
300	2,285	338,3	1,005	301,5
310	2,370	361,6	1,043	323,2

Infolge der großen Ähnlichkeit des Verlaufs der Atomwärmen der festen organischen Substanzen ist man in der Lage, eine Regel für ihre Energieverhältnisse abzuleiten. Dazu sollen in erster Annäherung die Atomwärmen proportional der absoluten Temperatur angenommen werden, $C_p = aT$. (Das ist im untersten Gebiet natürlich nicht zulässig, da sie sich in höherer Ordnung Null nähern werden, für die jetzige Betrachtung ist das jedoch unwesentlich.) Dann ist:

$$-(U_T - U_0) = \int_0^T C_p dT = \frac{a}{2} T^2.$$

Ferner nach dem Nernstschen Wärmethorem:

$$(A_T - A_0) = (U_T - U_0) + T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = \frac{a}{2} T^2.$$

Also:

$$-(U_T - U_0) = (A_T - A_0) = \frac{a}{2} T^2 = \frac{C_p}{2} T.$$

Die Abweichungen der wirklich beobachteten Atomwärmen von dem hier angenommenen Verlauf ändern das Resultat wenig, da das Gebiet der tiefsten Temperaturen wegen der sehr kleinen Atomwärmen zum Gesamtwert von U und A wenig beiträgt, im Gegensatz zu Substanzen, deren Atomwärmen rasch ansteigen, und bei denen daher dieses Gebiet von entscheidendem Einfluß ist. In Fig. 5 sind von den bisher tabellierten Substanzen die Werte

$$-\frac{U_T - U_0}{T} (\cdots\cdots), \quad \frac{A_T - A_0}{T} (\text{—}) \quad \text{und} \quad \frac{C_p}{2} (\cdots)$$

aufgezeichnet, ferner, um den Unterschied zu zeigen, dieselben Werte einer Substanz mit charakteristisch anderem Verhalten. (Maßstab der Ordinate bei Wasser $1/2$, bei Jodsilber $1/5$ so groß, wie bei den übrigen.) Die Kurven müßten also identische Gerade sein, die durch den absoluten Nullpunkt gehen. Während im Gebiet tiefster Temperaturen natürlich Abweichungen vorhanden sind, werden diese mit steigender Temperatur prozentual kleiner, bei Zimmertemperatur ist der größte Fehler 12 Proz. Die Regel ist für die erste Orientierung also brauchbar. Man wird sie für den ganzen Existenzbereich der festen organischen Verbindungen ansetzen können, da noch bei den nie sehr hoch liegenden Schmelzpunkten die Funktionen mit hohem ν sich im linearen Gebiet befinden. Beim Schmelzpunkt treten natürlich große Abweichungen auf, siehe Fig. 5, Wasser. Da er jedoch meist in einem leicht erreichbaren Temperaturgebiet liegt, kann man zuerst für einen tiefer gelegenen Punkt A und U berechnen, und dann mit Hilfe der spezifischen Wärme und der Schmelzwärme weiter rechnen.

Die Differenz $A - U$ einer kondensierten Reaktion ist nach dem Nernstschen Wärmethorem nur bedingt durch die

Summe über gewisse Funktionen der Energieinhalte der einzelnen reagierenden Substanzen, wobei Anfangs- und Endsubstanzen mit verschiedenem Vorzeichen eingehen. Da bei organischen Substanzen wegen der Kleinheit der Atomwärmen jede dieser Funktionen nur kleine Werte annimmt, so gilt dies *a fortiori* für ihre Summe. Ist also U nicht sehr klein, so

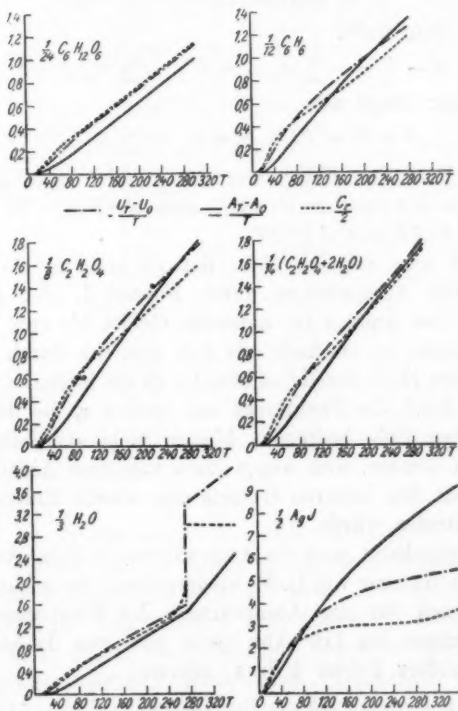


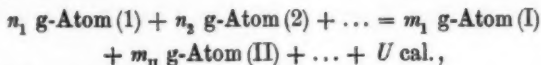
Fig. 5.

wird prozentual die Differenz $A - U$ für solche Reaktionen auch klein sein.

Dasselbe kann man für Reaktionen mit gasförmigen Teilnehmern schließen, falls die Anzahl der gasförmigen Mole vor und nach der Reaktion nicht sehr verschieden ist, da die

chemischen Konstanten keine sehr großen Unterschiede aufweisen.

Sehr genau wird A gleich U für Reaktionen zwischen festen organischen Substanzen. Betrachtet man nämlich die Reaktion:



so erhält man dafür

$$A - U = - \sum n_1 (A - U)_1 + \sum m_1 (A - U)_1.$$

Nach obiger Regel also

$$A - U = T \left(- \sum n_1 C_{p_1} + \sum m_1 C_{p_1} \right).$$

Nun ist aber der Klammerausdruck sehr nahe gleich Null (Neumann-Kopp'sches Gesetz), also auch $A - U$ und daher ebenso dA/dT und dU/dT .

Auch hier zeigt es sich, daß es nicht möglich ist, den Verlauf der Atomwärmen durch Formel I oder II wiederzugeben. Der Anstieg im untersten Gebiet bis zum Einbiegen in die Gerade ist zu flach, als daß man ihn durch eine D.-F. und mehrere E.-F. darstellen könnte, da die letzteren zu schnell abfallen. Auch die Funktionen mit großen ν , die den Verlauf des linearen Teils bedingen, können nicht sämtlich als E.-F. genommen werden, weil wegen ihres schnellen Abfalls am untersten Teil des linearen Gebiets eine starke Einsenkung der Kurve auftreten würde.

Dagegen kann man die Atomwärmen in guter Annäherung durch eine Summe von D.-F. wiedergeben. So stimmt folgender Ausdruck für die Atomwärmen des Traubenzuckers mit den Messungen bis 110° abs. recht gut, von da an aufwärts lediglich (größter Fehler 4 Proz.) überein:

$$C_p = \frac{1}{24} \left[1 \text{ D.-F. } \left(\frac{120}{T} \right) + 3 \text{ D.-F. } \left(\frac{310}{T} \right) + 20 \text{ D.-F. } \left(\frac{1700}{T} \right) \right].$$

(Tabelle S. 275.)

Während dem ν des ersten Ausdrucks eine direkte physikalische Bedeutung zukommen mag, da es mit anderen Werten nicht möglich ist, den Verlauf im untersten Gebiet wiederzugeben, trifft dies für die beiden anderen Ausdrücke sicher nicht zu; denn man kann z. B. für 3 D.-F. 310 ebensogut

T	C_p beob.	C_p ber.	Differenz
19,9	0,085	0 081	+ 0,004
23,4	0,115	0,114	+ 0,001
26,9	0,150	0,149	+ 0,001
31,4	0 200	0,193	+ 0,007
36,0	0,245	0,238	+ 0,007
39,2	0,278	0,283	- 0,005
44,2	0,327	0,325	+ 0,002
48,8	0,371	0,372	- 0,001
51,8	0,402	0,403	- 0,001
56,0	0,443	0,447	- 0,004
60,9	0,491	0,491	0,000
66,5	0,536	0,542	- 0,006
69,8	0,556	0,572	- 0,016
79,2	0,631	0 645	- 0,014
84,6	0,676	0,684	- 0,008
90,6	0,718	0,727	- 0,009
100,6	0,790	0,791	- 0,001
102,1	0,790	0,802	- 0,012
105,4	0,821	0,820	+ 0,001
114,1	0,873	0,876	- 0,003
130,9	1,00	0,98	+ 0,02
153,7	1,16	1,12	+ 0,04
158,0	1,19	1,15	+ 0,04
200,1	1,48	1,47	+ 0,01
202,5	1,52	1,49	+ 0,03
231,5	1,74	1,74	0,00
251,9	1,88	1,92	- 0,04
269,9	2,04	2,08	- 0,04
287,2	2,16	2,24	- 0,08
296,2	2,26	2,34	- 0,08

schreiben 1 D.-F. 330 + 1 D.-F. 310 + 1 D.-F. 290, und man kann den oberen Teil der Kurve durch andere Kombinationen von zwanzig Funktionen, eventuell unter Hinzunahme einiger E.-F., noch auf viele andere und bessere Weisen approximieren, als dies hier geschehen ist. Diese ν haben also nur die Bedeutung gewisser Mittelwerte. Deswegen wurde auch von der außerordentlich mühseligen Berechnung der anderen Resultate abgesehen.

Jedenfalls kann man aus dem ganz ähnlichen Verlauf der Atomwärme der übrigen Substanzen schließen, daß die Vernachlässigungen, die zu Formel I und II geführt haben, zu weitgehend sind. Man kann sich vorstellen, daß die Schwingungen des Atoms im Molekül auch nicht in erster Annäherung monochromatisch sind, sondern daß sie in diesen hochatomigen

Molekülen schon ein ganzes Spektralgebiet einnehmen, wie die bessere Darstellungsmöglichkeit durch D.-F. zeigt.

Einen ähnlichen Verlauf der Atomwärmen wie die organischen Substanzen werden auch alle solche zeigen, die eine große Zahl Bindungen mit hohem ν aufweisen, also z. B. Substanzen, die ein kleines mittleres Atomgewicht haben und viele Atome im Molekül besitzen, bzw. polymerisiert sind.¹⁾ In Fig. 4 sind die Atomwärmen von Eis, Quarzglas²⁾ und Lindemannglas mit aufgenommen, sie passen sich dem allgemeinen Verlauf gut an. Eis besteht, wie Nernst³⁾ zeigte, und kürzlich durch Röntgenstrahlanalyse⁴⁾ bestätigt wurde, aus $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Molekülen⁵⁾; für die Polymerisation des Quarzes in allen Modifikationen⁶⁾ sprechen außer chemischen Gründen sein geringer Dampfdruck. Dagegen liegen die Atomwärmen der chemisch analogen Kohlensäure im festen Zustande, die nicht polymerisiert ist (hoher Dampfdruck), bedeutend höher, als die des Quarzglases.

Alle diese Substanzen sind bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs noch weit vom Gebiet des T^3 -Gesetzes entfernt. Dies erklärt sich auf folgende Weise:

Das T^3 -Gesetz gilt bis ungefähr $\beta \nu / T = 10$. Im untersten Gebiet ist der Verlauf der Atomwärmen nur durch die Debye-

1) Dabei möge bemerkt werden, daß eine feste Bindung (fest bezüglich der zu ihrer Trennung aufzuwendenden Arbeit) nicht unbedingt ein hohes ν haben muß und umgekehrt. Die Fälle: Große Dissoziationsarbeit, kleines ν , und kleine Dissoziationsarbeit, großes ν , kann man sich durch besondere Formen der Kraftfunktionen zwischen den Atomen wohl erklären. Insbesondere scheint zwischen polaren und unitarischen Bindungen insofern ein Unterschied zu bestehen, als bei ersteren auch großen Dissoziationsarbeiten ein relativ kleines ν , bei letzteren schon kleinen Dissoziationsarbeiten ein relativ großes ν entspricht. Über das darüber vorliegende Material soll in einer anderen Arbeit berichtet werden.

2) Die Werte von Quarzglas stimmen mit den von W. Nernst gefundenen (Ann. d. Phys. 36. S. 395. 1911) gut überein. Über die Verwendung dieser Messungen und der des Christobalits siehe R. Wietzel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 116. S. 71. 1921.

3) W. Nernst, Wolfskehl, Kongreß 1913.

4) D. M. Dennison, Phys. Rev. [2] 17. S. 20. 1921; Phys. Ber. S. 315. 1921.

5) Siehe Anm. 3, S. 261.

6) Siehe auch Kongreß Solvay 1911 (Halle 1914). Bericht W. Nernst S. 221 u. 239.

funktion bedingt, die das kleinste ν hat. Da nun bei dieser Art Substanzen unter den vielen Schwingungen immer eine mit kleinem ν vorhanden ist, so liegt die Temperatur, bis zu der das T^2 -Gesetz gilt, ziemlich tief, beim Traubenzucker würde man z. B. 12° abs. berechnen. (Dabei ist die Atomwärme wegen des Faktors der D.-F. schon sehr klein.) Bei den Temperaturen, die durch die Messung erreicht wurden, also von ca. 16° abs. an, ist der Anstieg also schon langsamer als T^2 , und die D.-F. mit hohem ν , die noch im T^2 -Gebiet sind, machen noch so wenig aus, daß sie das nicht kompensieren können. So wird man also ein kleines Temperaturintervall durch konstantes T^2 approximieren können, wie dies Wietzel beim Quarzglas gefunden hatte. In den folgenden Tabellen sind neben T und C_p die Werte $a = C_p/T^2 \cdot 10^6$ eingetragen:

Glyzerin			Quarzglas		
T	C_p	a	T	C_p	a
18,8	0,120	340	18,9	0,107	299
22,3	0,168	338	22,5	0,151	297
26,5	0,224	322	24,7	0,187	306
29,3	0,263	307	27,1	0,214	292
			29,3	0,245	285
Lindemannglas			Traubenzucker		
24,3	0,110	187	19,9	0,085	214
31,0	0,162	169	23,4	0,115	210
36,0	0,203	157	26,9	0,150	207
			31,4	0,200	203
			36,0	0,245	197
Benzol ¹⁾			Eis ²⁾		
24,4	0,223	376	22,5	0,182	360
27,8	0,348	450	24,4	0,222	373
31,1	0,386	400	28,3	0,292	365
34,3	0,451	384	33,9	0,420	366
36,1	0,520	400	37,7	0,515	364
40,9	0,578	350	43,0	0,59	320

Man sieht, daß a ein gewisses Temperaturintervall lang konstant bleibt, die spezifische Wärme des Lindemannglases steigt noch langsamer als T^2 . Da sich nun im allgemeinen nur hochatomige bzw. polymerisierte Substanzen beliebig unter-

1) W. Nernst, Ann. d. Phys. 36. S. 395. 1911.

2) F. Pollitzer, Zeitschr. f. Elektr. Chem. 19. S. 514. 1913.

kühlen lassen, so wird man immer finden, daß amorphe Substanzen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs noch weit vom T^3 -Gebiet entfernt sind.

Die letzterwähnte Eigenschaft, nämlich der komplizierte Aufbau der beliebig unterkühlbaren Substanzen, erschwert es außerordentlich, das über ihre spezifische Wärme gefundene Material theoretisch auszunutzen. Auf Grund der nur spärlich vorliegenden Beobachtungen¹⁾ kann man sagen, daß die Atomwärmern der Substanz im amorphen und kristallisierten Zustande zwischen der tiefsten Temperatur, bei der bis jetzt gemessen wurde (ca. 20° abs.) und solchen Temperaturen, die dem Schmelzpunkt nicht allzu nahe liegen, sich nicht sehr

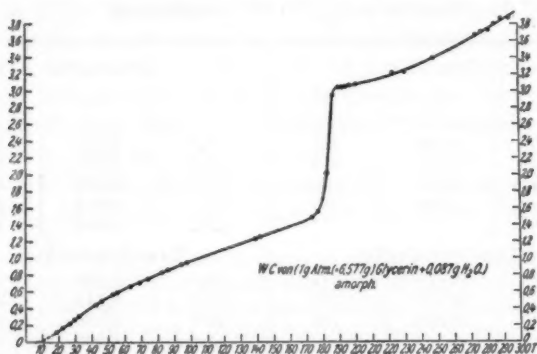


Fig. 6.

unterscheiden und zwar ist C_p amorph meist etwas größer als C_p kristallisiert. Da man sich jedoch bei diesen Substanzen aus den vorher besprochenen Gründen noch nicht im Gebiet des T^3 -Gesetzes befindet, muß man noch Messungen bei viel tieferen Temperaturen abwarten.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Atomwärmern des unterkühlten *Glycerins* bei höheren Temperaturen (Fig. 6). Nach

1) Die einzige Substanz, deren wahre spezifische Wärme im amorphen und kristallisierten Zustand bis zu tiefen Temperaturen gemessen ist, ist Quarz.

einem Verlauf, der dem der übrigen festen organischen Substanzen sehr ähnlich ist (Fig. 4), steigt die Atomwärme in einem sehr engen Temperaturintervall (zwischen 180° und 190° abs.) auf ungefähr den doppelten Wert an. Durch einen Handversuch wurde festgestellt, daß bei dieser Temperatur die Fluidität und die Wärmeausdehnung starke Änderungen erleiden. Bei Abkühlung von 200° auf 180° abs. trat eine starke Kontraktion auf. Die Fluidität nahm mit fallender Temperatur stark ab, bei ca. 210° konnte ein in das Glycerin gesteckter Stab nicht mehr bewegt werden, doch ließ es sich mit dem Messer noch leicht schneiden. Bei 180° abs. hörte auch dies auf. Aus diesen vorläufigen Versuchen, die in genauerer Form wiederholt werden sollen, kann man jedoch schon schließen, daß der Beginn des Weichwerdens mit dem starken Ansteigen der spezifischen Wärme zusammenhängt.¹⁾

Zusammenfassung.

1. Es werden einige Verbesserungen der mit Thermolement arbeitenden Nernst-Schwersschen Apparatur zur Bestimmung der wahren spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen angegeben, die die Genauigkeit der Messungen erheblich steigern.

2. Es werden die wahren spezifischen Wärmen von Quarzglas, Christobalit, Lindemannglas, Quecksilber, Ammoniumchlorid, Kupferjodür, Traubenzucker, Glycerin und Ketonharz von der Temperatur des abgepumpten flüssigen Wasserstoffs bis zu Zimmertemperatur gemessen.

3. Das T^3 -Gesetz wird beim Ammoniumchlorid von 20° bis 32° abs. bestätigt.

4. Es wird am Ammoniumchlorid gezeigt, daß die bekannten Anomalitäten der spezifischen Wärmen der Ammoniumsalze durch eine Umwandlung hervorgerufen werden, die sich auf ein gewisses Temperaturintervall verteilt.

5. Die Atomwärme des unterkühlten Glycerins erfährt bei 180° abs. eine sehr starke Änderung, die mit seinem Erweichen zusammenhängt.

1) Ähnliche Erscheinungen beobachtete auch R. Wietzel beim Quarz und G. E. Gibson (Journ. Am. Soc. S. 1542. 1920) beim Alkohol.

6. Die mit Hilfe des Nernstschen Wärmethorems berechnete freie Energie der Kupferjodürbildung stimmt mit dem experimentell gefundenen Wert gut überein.

7. Die freie Energie der Traubenzuckerverbrennung wird berechnet.

8. Es wird gezeigt, daß bei Darstellung der Atomwärmen komplizierterer Verbindungen, z. B. der organischen und amorphen Substanzen, durch die Nernstsche Interpolationsformel (Summe von Debye- und Einsteinfunktionen), die Zahl der Einsteinfunktionen gegen die der Debyeschen stark zurücktritt.

9. Der allgemeine Verlauf der Atomwärmen der organischen Substanzen wird diskutiert und eine Regel für ihre Energieverhältnisse aufgestellt. Es wird unter Benutzung des Nernstschen Wärmethorems gezeigt, weshalb bei ihnen in vielen Fällen das Berthelotsche Prinzip in guter Annäherung gilt.

Die Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1920 bis Juli 1921 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Nernst, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und sie durch sein dauerndes Interesse förderte, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Desgleichen möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Dr. Günther für seine vielfache wertvolle Unterstützung bestens danken.

(Eingegangen 10. März 1922.)

